

SÉRIE A, N° 1914
N° D'ORDRE :
2781

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES RABINOVITCH

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE OPTIQUE ET MAGNÉTO-
OPTIQUE DES MÉLANGES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **13 MARS 1940** devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON.....	<i>Président.</i>
E. DARMOIS.....	} <i>Examineurs.</i>
CROZE.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1914

N° D'ORDRE :

2781

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES RABINOVITCH

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE OPTIQUE ET MAGNÉTO-
OPTIQUE DES MÉLANGES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON..... *Président.*

E. DARMOIS..... } *Examineurs.*

CROZE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires.</i>	H. LEBESGUE. Émile PICARD. Léon BRILLOUIN. GUILLET. PÉCHARD. FREUNDLER. AUGER. DANGEARD.	LESPIEAU. MARCHIS. VESSIOT. PORTIER. MOLLIARD. LAPICQUE. G. BERTRAND.	ABRAHAM. Ch. FABRY. Léon BERTRAND WINTREBERT. DUBOSQ. BOHN. RABAUD.
--------------------------------	---	---	---

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ. ..	† Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	† Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM ..	† Botanique.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides
A. MICHEL-LÉVY. †	† Pétrographie.	HACKSPILL.....	† Chimie minérale.
N.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Engène BLOCH....	† Physique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
G. BRUHAT.....	† Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	† Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	† Optique appliquée.	LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND. †	† Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	† Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	† Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.)
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	† Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
P. PASCAL.....	† Chimie générale.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	JacquesBOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.)
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND....	Mathématiques.
		G. CHAUDRON...	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR AIMÉ COTTON

Membre de l'Institut

En témoignage de profonde gratitude.

A MA FEMME

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE OPTIQUE ET MAGNÉTO-OPTIQUE DES MÉLANGES

Par JACQUES RABINOVITCH

Préparateur à la Faculté des Sciences de Paris.

INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été faits sur les mélanges binaires miscibles. Lorsque les deux corps en présence réagissent entre eux d'une façon apparente (lorsqu'on constate par exemple un changement de coloration, un échange de chaleur avec l'extérieur...), l'étude chimique est relativement aisée. La plupart des propriétés physiques sont alors modifiées et ne peuvent se déduire des propriétés physiques des deux constituants par des règles de simple proportionnalité aux concentrations. Mais dans beaucoup de cas, malgré les variations de certaines constantes physiques, le chimiste ne peut déceler dans le mélange la formation de composés nouveaux. C'est alors que les méthodes optiques dont nous disposons permettent de résoudre parfois ces problèmes délicats. En particulier, on a depuis longtemps [1, 2, 12, 13] attiré l'attention sur l'intérêt capital que présentent les études en fonction de la longueur d'onde des propriétés optiques des mélanges. Biot, en 1852, ayant réalisé des mélanges présentant un pouvoir rotatoire à peu près indépendant de la longueur d'onde, écrivait dans les *Annales de Chimie et de Physique* au sujet de ces expériences : « J'espère montrer
« qu'elles n'offrent pas seulement l'intérêt d'une curiosité

« physique, mais qu'elles fournissent de nouvelles preuves
« et de nouveaux exemples du phénomène de mécanique
« chimique, lequel consiste en ce que, des molécules maté-
« rielles de différente nature, lorsqu'elles sont mises en pré-
« sence à l'état de liquidité, exercent les unes sur les autres
« des actions à petite distance, qui les constituent en groupes
« moléculaires nouveaux ».

Cependant, lorsqu'on lit les mémoires, on est étonné de voir le nombre prodigieux de mesures optiques, électro-optiques et magnéto-optiques qui ont été faites en employant une seule radiation. Dans bien des cas, lorsque les anomalies observées en solution sont importantes et inexplicables par des variations de l'indice de réfraction, il serait intéressant de reprendre les mesures pour plusieurs radiations. Ce travail complémentaire permettrait de vérifier des hypothèses émises par les auteurs et dans certains cas de tirer plus facilement une conclusion de leurs recherches. Là où un point isolé n'est capable de donner aucune indication, l'examen des modifications d'une courbe de dispersion soit en fonction du temps, soit en fonction des concentrations, permet parfois de prévoir l'existence de molécules plus ou moins complexes présentes dans un mélange.

Pour un chimiste, ces prévisions devaient naturellement paraître avoir plus de valeur si l'on arrivait à déceler par des réactions caractéristiques les composés hypothétiques prévus ou même à les isoler. Il est des cas où le chimiste peut être entièrement satisfait. C'est ainsi que E. Darmois [13], ayant décelé, grâce à des mesures de dispersion rotatoire, la présence dans le bornéol synthétique d'une certaine quantité d'isobornéol partiellement racémisé, a pu vérifier ses résultats qualitativement et quantitativement par l'oxydation du bornéol. Dans la plupart des cas étudiés par Darmois, les dosages optiques se sont d'ailleurs avérés plus précis que les dosages chimiques. Il a pu d'autre part isoler à l'état cristallisé certains composés prévus. C'est le cas des molybdoma-

lates [14] dont on peut dire que la découverte est due à des anomalies de pouvoir rotatoire des mélanges d'acide malique et de molybdates alcalins, anomalies signalées depuis longtemps par Gernez [16].

Comme exemple récent, citons le travail de J. P. Mathieu [28] relatif aux complexes d'acide tartrique et de chrome : lorsqu'on étudie, aussitôt après préparation, des solutions d'acide tartrique et d'hydroxyde de chrome, on obtient des courbes de dispersion du pouvoir rotatoire normales et pas de dichroïsme circulaire. Au bout d'un certain temps, la dispersion devient anormale et en même temps le dichroïsme circulaire apparaît. En suivant la variation de ce dichroïsme on peut déterminer l'ordre de la réaction et la formule brute du complexe. On peut suivre d'autre part la réaction par voie électro-chimique : on constate que la solution était au début normalement ionisée mais qu'au bout d'un certain temps le chrome se dissimule dans un ion complexe.

Mais quand de telles vérifications, où on fait appel à d'autres propriétés physiques, sont impossibles, — ne serait-ce que par manque de méthodes appropriées —, on peut soumettre les conclusions à des vérifications quantitatives. Dans cet ordre d'idées, le premier problème qui se pose est le suivant : peut-on d'après les courbes de dispersion, connaître le nombre de constituants que contient un mélange ? La réponse est affirmative pour quelques cas relativement simples.

Malheureusement, des auteurs qui ont travaillé sur les solutions, tels que Schönrock [36], qui a mesuré des pouvoirs rotatoires magnétiques, Szivessy et Richartz [38], Chinchalkar [4]... qui ont mesuré des biréfringences magnétiques, n'ont utilisé qu'une seule radiation (certaines mesures ont même été faites en lumière blanche) de sorte qu'il est difficile de tirer dans bien des cas, une conclusion de leurs travaux.

Parmi les phénomènes optiques qui dépendent des sub-

stances choisies et de la longueur d'onde utilisée, je n'envisagerai dans ce travail que :

- le pouvoir rotatoire naturel R_n ,
- le pouvoir rotatoire magnétique R_m ,
- et la biréfringence magnétique B_m .

J'ai étudié sur quelques substances organiques en solution à la fois les deux phénomènes magnéto-optiques en effectuant, chaque fois que cela était possible, des mesures pour plusieurs radiations. J'ai pu interpréter les écarts à la loi d'additivité rencontrées dans certains de ces mélanges par l'hypothèse de l'apparition d'un constituant supplémentaire [24, 26].

Ces recherches ont été faites au Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne en ce qui concerne les rotations naturelles et magnétiques et au Laboratoire de l'Electroaimant à Bellevue où furent effectuées les mesures de biréfringences magnétiques. C'est grâce aux conseils et à l'aide généreuse de M. Cotton, Directeur de ces deux laboratoires, que j'ai pu accomplir ce modeste travail. Qu'il me soit permis ici de lui témoigner toute ma reconnaissance.

Les expériences de biréfringence magnétique nécessitant le concours de plusieurs travailleurs, je remercie sincèrement ceux qui m'ont consacré une partie de leur temps, en particulier MM. Dupouy et Schérer.

Il m'est également agréable de remercier M. Huetz, mécanicien au Laboratoire des Recherches Physiques, qui m'a rendu de grands services dans la construction des appareils.

•

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Généralités sur les diagrammes relatifs aux mélanges.

Supposons que l'on fasse un mélange de deux sortes de molécules A et B et qu'il se produise une réaction entre ces molécules, sans variation notable de volume. Si on considère l'indice de réfraction du mélange, on constate qu'en général il est peu différent de ce qu'il serait si aucune réaction ne s'était produite. Cela tient à ce que la réfractivité moléculaire peut être considérée, en première approximation, comme une somme de réfractivités atomiques (en tenant compte toutefois de certaines liaisons particulières).

La même remarque s'applique aux rotations magnétiques. Perkin [20] a montré, en effet, que pour un grand nombre de molécules, de molécules organiques en particulier, le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire peut être considéré comme une somme de pouvoirs rotatoires atomiques. Il ne faut donc pas s'étonner si la rotation magnétique est moins sensible que d'autres propriétés physiques à la structure moléculaire. Cependant, à cause de sa généralité et de la facilité avec laquelle on peut le mesurer, le pouvoir rotatoire magnétique peut servir utilement à l'étude des mélanges.

Voyons maintenant comment, au cours d'une réaction, se

comportent les deux autres propriétés : pouvoir rotatoire naturel et biréfringence magnétique.

Le pouvoir rotatoire naturel dépend directement des positions respectives des atomes dans la molécule : ce phénomène sera donc très sensible à un changement dans la structure de la molécule. Mais il ne peut être étudié que sur des substances à molécules dyssymétriques, et il y a un nombre immense de substances inactives.

La biréfringence magnétique, elle, est le résultat d'une orientation des molécules dans un champ magnétique [9, 18]. Elle dépend des différences d'intensités des moments magnétiques induits par le champ suivant les directions principales de la molécule. Lorsque la molécule change de structure, cette anisotropie magnétique change en même temps que l'anisotropie optique du milieu, et la biréfringence varie. L'anisotropie est un caractère beaucoup plus général que la dyssymétrie moléculaire créant le pouvoir rotatoire naturel. Seulement, pour en observer les effets, il faut disposer d'électro-aimants puissants. La biréfringence magnétique est particulièrement facile à étudier dans des substances organiques ayant un ou plusieurs noyaux aromatiques et dans des solutions de certaines terres rares.

Revenons à notre mélange A-B et supposons que les constituants soient des liquides. Soit c la proportion en volume du constituant A mise dans le mélange. Si celui-ci reste binaire, les variations des rotations naturelle et magnétique et de la biréfringence magnétique, en fonction de c , sont représentées par des courbes s'écartant peu des droites joignant les points extrêmes (qui correspondent à $c=1$ et $c=0$). Les écarts entre ces courbes et ces droites s'expliquent parfois en tenant compte des variations de l'indice de réfraction du mélange avec la concentration [12, 37]. D'ailleurs ces écarts sont en général très faibles et on peut, en première approximation, admettre une loi simple d'additivité dans laquelle on néglige les variations d'indice.

Mais lorsque les écarts entre les courbes expérimentales et les droites deviennent plus importants, on ne peut les expliquer par les variations de l'indice. On peut alors chercher

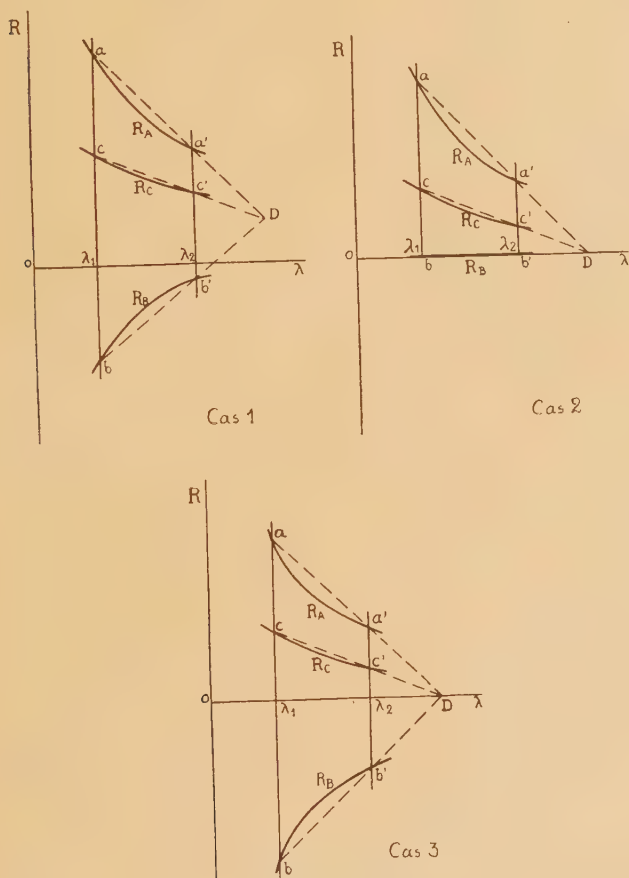


Fig. 1.

à vérifier une hypothèse chimique : formation dans le mélange d'un ou de plusieurs composants nouveaux (par exemple, par association ou dissociation moléculaire). Pour

vérifier une telle hypothèse, lorsqu'on ne fait pas simultanément des mesures sur d'autres phénomènes, il faut, comme l'ont montré autrefois MM. Cotton et Mouton [12], faire des mesures de dispersion.

Prenons le cas de la rotation naturelle (les raisonnements qui suivent restent valables pour la rotation et la biréfringence magnétiques) et supposons que l'on ait tracé les courbes de dispersion expérimentales relatives à des mélanges en proportions différentes de A et B. Si les mélanges restent binaires, la règle de Darmois [13], que nous allons rappeler brièvement, s'applique :

Soient R_A et R_B (fig. 1) les courbes de dispersions relatives aux constituants purs et soit R_C la courbe de dispersion relative à un mélange. Soient a, b, c les points de ces courbes correspondants à la longueur d'onde λ_1 et a', b', c' les points correspondants à une longueur d'onde λ_2 . On démontre facilement que les droites aa', bb', cc' sont concourantes et ceci a lieu quelle que soit la concentration c choisie. L'existence d'un tel faisceau de droites pour tout couple de longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , permet de dire que les mélanges A-B restent binaires. Cette propriété constitue la règle de Darmois.

Si l'une des substances, B par exemple, est inactive, la courbe de dispersion R_B se confond avec l'axe des λ et le point de convergence D se trouve sur cet axe. Il en est de même lorsque A et B sont des inverses optiques car les courbes R_A et R_B sont alors symétriques par rapport à cet axe.

Comme exemple d'application des diagrammes de Darmois, il faut avant tout citer le remarquable travail qu'il a fait lui-même sur les essences de térébenthine. M. Darmois a montré, par sa méthode graphique, que toutes ces essences, quelles qu'en soient les provenances, contiennent deux isomères de position : le pinène α et le pinène β . Ce cas correspond à un

faisceau de droites concourant en un point D hors de l'axe des λ (premier cas de la figure 1).

Un autre exemple intéressant, tiré également des travaux de M. Darmois, est celui des camphres artificiels. Les courbes de dispersion qu'il a obtenues pour les différents camphres sont telles qu'il leur correspond des faisceaux de droites convergeant toujours en un point D de l'axe des λ , ce qui entraîne comme conséquence que ces différents camphres sont des mélanges en proportions variées de deux énantiomorphes (troisième cas).

Enfin, pour illustrer le second cas, prenons comme exemple les solutions benzéniques de pinène α étudiées plus loin (p. 37, fig. 10). Aux courbes de dispersion correspond un faisceau de droites convergeant en un point D de l'axe des λ ; le mélange pinène α -benzène peut donc être considéré comme binaire.

Supposons maintenant que, pour les mélanges A-B, le faisceau de droites de Darmois ne soit pas convergent. Le mélange ne se comporte plus comme un mélange binaire.

Admettons, par exemple, qu'il se soit formé un troisième constituant dont la concentration nous est inconnue ainsi que l'activité optique : comment pourra-t-on reconnaître la présence de ce constituant? ⁽¹⁾

⁽¹⁾ R. LUCAS (*Ann. de Phys*, 9 (1928), 381) a donné une généralisation de la règle de Darmois en l'étendant au cas d'un nombre quelconque n de constituants à propriétés optiques différentes. La vérification du nombre n , dans la méthode de Lucas, se fait en étudiant une propriété optique déterminée, sur $(n+1)$ solutions, pour n radiations de longueurs d'onde différentes. Le nombre n est exact si un certain déterminant à n^2 termes est identiquement nul. Dans le cas d'un mélange binaire, la règle de Lucas se ramène à celle de Darmois et il lui correspond un faisceau convergent de droites. Dans le cas d'un mélange ternaire, on est conduit à considérer une représentation à trois dimensions où le système de droites est remplacé par un faisceau de plans ayant un point commun.

L'application de la méthode de Lucas est très générale, car elle ne suppose connues que les activités des mélanges étudiés et elle

Considérons un des mélanges. Soit Γ (fig. 2) la courbe de dispersion expérimentale qui lui correspond et soit Γ' la courbe de dispersion que j'appellerai théorique : c'est la

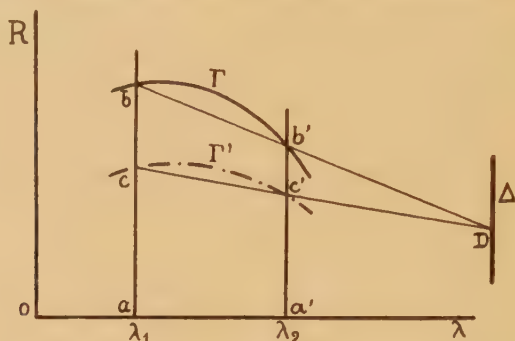


Fig. 2.

courbe que l'on obtiendrait si le mélange était resté binaire. Pour une longueur d'onde λ_1 , $\overline{cb}$ représente l'écart à la loi d'additivité ; pour une longueur d'onde λ_2 cet égard est $\overline{c'b'}$.

s'applique aussi bien que les constituants en présence soient chimiquement indépendants les uns des autres ou qu'ils soient en équilibre chimique.

Le cas que nous étudions est plus particulier ; il concerne exclusivement un équilibre chimique : celui qui résulte de l'apparition d'un constituant supplémentaire formé aux dépens des constituants initiaux. Notre représentation n'a de sens que dans ce cas, car lorsque les constituants en présence sont indépendants, les courbes expérimentale et théorique (Γ et Γ') que nous considérons, sont confondues.

Appliquées à un cas identique, à l'équilibre chimique de trois constituants par exemple, les deux méthodes ne sont pas équivalentes en ce sens qu'elles n'utilisent pas les mêmes paramètres : par la méthode de Lucas il faut mesurer les activités de 4 solutions pour 3 radiations différents ; pour appliquer notre méthode graphique, il faut connaître pour 2 radiations les activités de 2 solutions et celles de 2 des constituants initiaux purs.

Qu'il s'agisse de la méthode des déterminants de Lucas ou d'une représentation graphique quelconque, il ne faut pas oublier de contrôler les conclusions en utilisant successivement plusieurs groupes de radiations de longueurs d'onde différentes.

Les droites bb' et cc' se coupent en un point D. Lorsque les concentrations varient les courbes Γ et Γ' changent et le point D décrit une courbe. Pour un mélange ternaire, le lieu du point D est une droite Δ parallèle à l'axe des rotations R [22].

Nous démontrerons cette propriété dans le cas général où les composants A et B sont tous deux actifs, r et r' étant les rotations caractérisant les activités de ces composants à l'état pur. Pour la radiation de longueur d'onde λ_1 la rotation théorique est :

$$\overline{ac} = cr + c'r'$$

c et c' étant les proportions en volume des corps A et B mis en présence.

Soit C le constituant supplémentaire apparu dans le mélange, c'' sa concentration en volume et r'' son pouvoir rotatoire. En admettant que la combinaison C ait nécessité une proportion θ de constituant A pour une proportion $1 - \theta$ de constituant B, les concentrations réelles en A et B ne sont plus que :

$$c = c''\theta \quad \text{et} \quad c' = c''(1 - \theta).$$

La rotation vraie R_1 pour la longueur d'onde λ_1 s'exprime par :

$$R_1 = \overline{ab} = (c - c''\theta)r_1 + [c' - c''(1 - \theta)]r'_1 + c''r''_1.$$

L'écart à la loi d'additivité est par suite :

$$\overline{cb} = \overline{ab} - \overline{ac} = c''[-\theta r_1 - (1 - \theta)r'_1 + r''_1].$$

De même pour une radiation :

$$\overline{c'b'} = c''[-\theta r_2 - (1 - \theta)r'_2 + r''_2].$$

Le fait que le rapport :

$$Q = \frac{\overline{c'b'}}{\overline{cb}} = \frac{-\theta r_2 - (1 - \theta)r'_2 + r''_2}{-\theta r_1 - (1 - \theta)r'_1 + r''_1}$$

est indépendant des concentrations démontre notre proposition ⁽¹⁾.

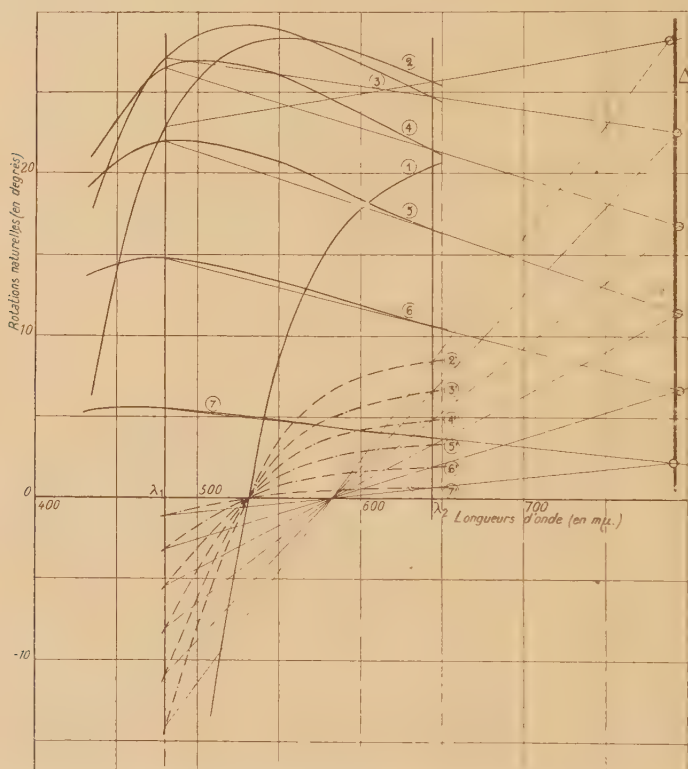


Fig. 3. — Dispersions rotatoires naturelles de solutions aqueuses d'acide tartrique.

- 1 : acide tartrique pur.
 2, 3, 4, 5, 6, 7 : solutions aqueuses contenant respectivement :
 11,67 ; 32,19 ; 23,71 ; 16,14 ; 9,29 ; 3,17 o/o d'acide (en volume).
 2', 3', 4', 5', 6', 7' : mêmes solutions. — Courbes théoriques déduites de la courbe 1.

(1) Il est important de noter les cas particuliers où le raisonnement ci-dessus entraîne l'existence, non plus d'une droite Δ parallèle aux ordonnées, mais celle d'un point unique D de

Voici deux exemples où l'existence de la droite Δ permet d'admettre l'hypothèse d'un mélange ternaire :

Le premier concerne les solutions benzéniques de pinène β dont on trouvera les courbes de dispersion rotatoire naturelle plus loin (fig. 11 et 12, pp. 40 et 41).

Le second est relatif aux solutions aqueuses d'acide tartrique. Les dispersions rotatoires naturelles de ces solutions ont été étudiées par divers auteurs. Sur la figure 3 j'ai tracé, pour plusieurs de ces solutions, d'après les résultats des mesures de T. M. Lowry et P. C. Austin (*Phil. Trans.*, A, 222 (1922), 249 (longueur : 60 cm., température : 20° C.) d'une part, les courbes expérimentales et d'autre part, les courbes « théoriques » correspondantes. La figure montre l'existence de la droite Δ pour un couple quelconque de longueurs d'onde ($\lambda_1 = 480 \text{ m}\mu$ et $\lambda_2 = 644 \text{ m}\mu$) et la méthode graphique ne fait que confirmer dans ce cas l'hypothèse d'un troisième constituant formulée et développée, entre autres, par R. de Mallemann (*Journ. de Physique*, 4 (1923), 18).

D'une façon plus générale, si dans un mélange de n constituants il apparaît un constituant supplémentaire et un seul, on doit retrouver la droite Δ définie précédemment. C'est le cas, par exemple, des solutions benzéniques de mélanges de pinènes α et β ($n = 3$) dont j'ai étudié la biréfringence magnétique [26].

convergence sur l'axe des λ . Ceci se produit lorsque l'un des constituants B est inactif et que le troisième constituant C est, soit lui-même inactif, soit inverse optique de A. Dans ces cas particuliers on a un diagramme convergent de Darrois, le mélange étant cependant ternaire.

Inversement, lorsque la droite Δ existe, le composé supplémentaire C ne peut être ni inactif, ni inverse optique de A.

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales.

1. Mesures de pouvoirs rotatoires naturels. — Il est d'abord intéressant de savoir si la substance étudiée a une dispersion de pouvoir rotatoire normale (suivant approximativement la loi de Biot en $1/\lambda^2$) ou si elle présente une anomalie de dispersion. Un examen rapide, par la méthode du spectre cannelé de Fizeau et Foucault permet parfois de voir s'il y a une anomalie marquée, sans qu'il soit nécessaire pour cela de faire des mesures précises. En particulier il est très facile, quand les rotations sont suffisamment grandes, de constater la présence d'un maximum absolu de pouvoir rotatoire dans le spectre visible [28].

La substance active est placée entre deux prismes polariseurs P et A traversés par un faisceau parallèle de lumière blanche. La lumière émergente est reçue par la fente d'un spectroscopie étalonné en longueurs d'onde. Les rotations du plan de polarisation provoquées par la traversée de la substance sont, dans le cas considéré, les mêmes pour deux radiations λ et λ' . Soit α la valeur commune de ces rotations. Lorsque la section principale de l'analyseur fait l'angle $\theta = \alpha + \frac{\pi}{2}$ avec la section principale du polarisateur, les deux radiations λ et λ' manquent dans le spectre. La distance entre les deux franges noires correspondantes c et c' varie lorsqu'on tourne l'analyseur : elle diminue lorsque la rotation a lieu dans le sens des θ croissants. Les franges finissent par se confondre en une seule dans la région du

spectre correspondant au maximum de pouvoir rotatoire ($\alpha = \alpha_M$). Si on continue à tourner l'analyseur dans le même sens, tout le spectre réapparaît ⁽¹⁾.

Cette méthode m'a servi dans l'examen des dispersions rotatoires naturelles des pinènes et de leurs solutions. Elle a montré immédiatement, pour le pinène β et ses solutions benzéniques, l'anomalie de dispersion dans le spectre visible

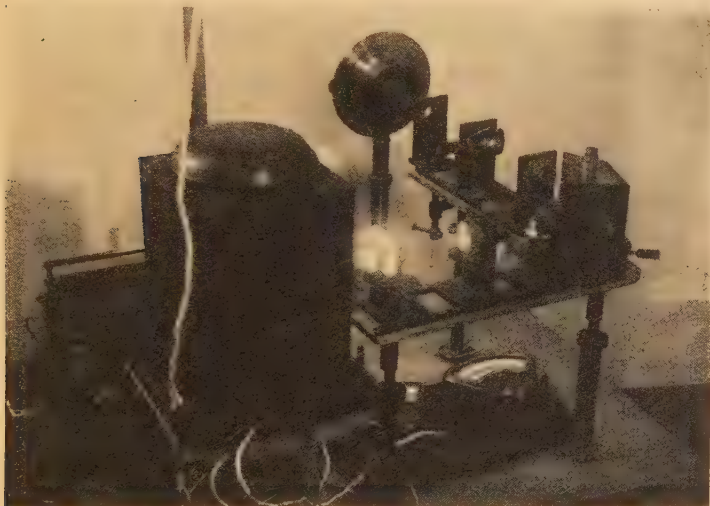


Fig. 4. — Séparateur de radiations.

et un déplacement du maximum de pouvoir rotatoire dans ce spectre quand on change la concentration.

Pour les mesures précises, je me suis servi d'un montage

⁽¹⁾ Ce qui précède suppose que $\alpha_M < 180^\circ$. Dans le cas où on dispose d'une longueur de substance telle que la rotation maxima est supérieure à 180° , on a un nombre de cannelures plus grand dans le spectre, mais le maximum est décelé de la même façon par la fusion de deux de ces cannelures ; les cannelures étant plus fines la sensibilité dans la détermination de λ_M est accrue.

comportant un analyseur à pénombres. Dans la plupart des cas, la source de lumière utilisée était un arc Cotton à vapeur de mercure (*Journ. de Phys.*, 8, 1927, 14 S.) dont les raies principales ($\lambda = 436 \text{ m}\mu$, $546 \text{ m}\mu$ et $578 \text{ m}\mu$) étaient triées par un séparateur des radiations à prisme réfringent liquide (au sulfure de carbone) que j'avais construit au laboratoire (fig. 4) (1).

Cependant, dans l'étude des pinènes, j'ai cherché à obtenir les courbes de dispersions des pouvoirs rotatoires naturel et magnétique avec un grand nombre de points expérimentaux; à cet effet, je me suis servi, en plus de l'arc Cotton, d'un arc électrique au charbon donnant un spectre continu. Le même séparateur me servait pour isoler des bandes spectrales de 3 à 4 $\text{m}\mu$ de large. La longueur d'onde moyenne λ de ces bandes était repérée avec un spectrographe Hilger sur la fente duquel on renvoyait la lumière au moyen d'un prisme à réflexion totale escamotable, placé après le monochromateur. Le faisceau de lumière parallèle monochromatique sortant du séparateur était polarisé par un nicol P et traversait la cuve à faces parallèles contenant la substance à étudier. L'analyseur rectiligne était constitué par un prisme de Glazebrook, précédé sur la moitié du champ de visée par un petit prisme de Lippich (2).

Les rotations de l'analyseur étaient lues sur un cercle gradué en degrés avec vernier au centième et l'angle de pénombres était réglé par de faibles rotations du Lippich par rapport au Glazebrook. Une lentille convergente, fonctionnant comme loupe, servait à pointer les plages de l'analyseur, la place de l'œil étant indiquée par un œilleton.

(1) Depuis, M. Schérer, au Laboratoire de l'Electro-aimant de Bellevue, a fait réaliser un séparateur du même genre, en utilisant un prisme et des lentilles de plus grande ouverture.

(2) Le prisme utilisé était en réalité un prisme en quartz taillé par Jobin et Yvon à la manière des véritables prismes de Lippich en spath.

Précision des mesures. — Dans une courbe de dispersion, l'exactitude d'un point dépend de la précision des deux mesures qui le déterminent :

a) Mesure de la longueur d'onde moyenne λ de la lumière utilisée ;

b) Mesure de la rotation R du plan de polarisation.

La mesure de λ était faite en repérant, dans le spectroscopie Hilger, au préalable soigneusement étalonné, les longueurs d'onde des bords extrêmes de la bande spectrale et en prenant la moyenne. La largeur maxima de la bande étant de 4 m μ , l'erreur sur λ était toujours certainement inférieure à 2 m μ .

L'exactitude des mesures de rotations dépend d'abord de la qualité des plages. On s'assure qu'en l'absence de substance active une série de pointés donne des valeurs concordantes : on constate que, pour faire des pointés qui ne diffèrent pas entre eux de plus de 0°01, l'angle de pénombres ne doit pas dépasser 3 à 4°. D'ailleurs l'œil n'apprécie pas avec une même précision l'égalité des deux plages pour toutes les radiations du spectre visible ; en particulier, il est beaucoup moins sensible dans le violet, et, pour ne pas avoir des plages trop obscures, on est obligé, si on veut s'en tenir à des mesures visuelles, d'augmenter l'angle de pénombres quand on opère avec ces radiations (1).

Lorsqu'on interpose sur le faisceau la substance à étudier, la sensibilité des mesures diminue en général suivant l'ab-

(1) La vibration rectiligne pointée par un analyseur à pénombres comportant un Lippich et un Glazebrook n'est pas symétrique par rapport aux plans principaux de vibration des deux prismes (voir à ce sujet, par exemple, G. BRUHAT, *Traité de Polarimétrie* (1930), 75). Cette dyssymétrie existerait même si les absorptions de ces prismes étaient les mêmes ; la différence entre ces absorptions ne fait que l'accroître. Il en résulte qu'il faut pointer le zéro indépendamment pour chaque radiation et qu'au cours d'une série de mesures avec une radiation déterminée il faut conserver intact l'angle de pénombres.

sorption de cette substance. Les liquides dont j'ai étudié la rotation naturelle (pinènes et solutions) étant incolores, les mesures réitérées de R ont donné des écarts faibles, n'excédant pas 0,04 dans les cas les plus défavorables. En moyenne, l'erreur sur les valeurs de R était de l'ordre de 0,01. Pour des angles de rotation grands (de l'ordre de quelques dizaines de degrés), cette erreur est négligeable vis-à-vis de celle qu'entraîne une valeur erronée de λ : dans les portions de courbe où la pente est grande (voir par exemple la courbe de dispersion du pinène α , p. 37) une erreur de 2 m μ sur la valeur de λ entraîne une erreur de près de 1° sur des valeurs de R de 160°, ce qui donne une erreur relative d'environ 0,6 o/o. C'est là une limite supérieure des erreurs commises dans l'ensemble des mesures de rotations naturelles.

Les mesures de rotations naturelles dans l'ultra-violet ont été faites avec le spectro-polarimètre photographique de Cotton et Descamps [6, 15]. La source utilisée était l'arc à vapeur de mercure de Cotton et on repérait sur le film les positions d'extinction de l'analyseur pour les raies principales :

$$4\,356, 4\,047, 3\,650, 3\,342, 3\,130, 3\,022 \text{ \AA.}$$

2. Mesures de pouvoirs rotatoires magnétiques. — La plupart des substances étudiées présentent une rotation magnétique relativement importante : un champ magnétique de 15 000 gauss environ, sur une longueur de 3 à 4 cm. dans le sens des lignes de forces, suffit pour toutes les mesures. Celles-ci ont été effectuées avec l'électro-aimant du Laboratoire des Recherches Physiques du type Weiss à circulation d'eau ⁽¹⁾, en utilisant le jeu de pièces polaires percées en ferro-cobalt. Le diamètre minimum du canal axial de l'élec-

⁽¹⁾ M. G. DUPOUY (*Ann. de Phys.*, **15** (1931), 495) a décrit les caractéristiques de cet appareil, son montage électrique et les avantages qu'il présente.

tro-aimant, qui définit la largeur maxima du faisceau lumineux, est de 8 mm. Le courant magnétisant dont je me suis servi ne dépassait pas 60 ampères. Avec cette intensité de courant, le champ magnétique H au centre de l'entrefer, pour les entrefers utilisés e compris entre 3 et 4 cm., varie entre 13 000 et 18 000 gauss.

La rotation magnétique du plan de polarisation d'un rayon lumineux monochromatique, traversant une longueur dx de substance dans le sens des lignes de forces, est proportionnelle à $\int H \cdot dx$. La largeur optima de l'entrefer, pour une substance non absorbante, correspond donc au maximum de la fonction :

$$Z = f(e) = \int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} H \cdot dx,$$

fonction représentée par une courbe ressemblant à une parabole. Pour un courant magnétisant de 60 amp., Z est maximum pour un entrefer d'environ 4 cm.

Le réglage du courant magnétisant doit être effectué avec soin pendant toute la durée des mesures, avec d'autant plus de soin que le courant utilisé est plus faible car on est alors loin de la saturation : à une variation accidentelle Δi de l'intensité du courant électrique correspond une variation ΔH de l'intensité du champ magnétique d'autant plus grande que i est plus faible. En tenant compte du fait que pouvoir rotatoire magnétique suit la loi de Verdet :

$$R_m = \rho(\lambda) \int H \cdot dx,$$

on trouve que l'erreur relative $\frac{\Delta R_m}{R_m}$ qu'entraîne une variation Δi de courant, est de la forme :

$$\frac{\Delta R_m}{R_m} = f(i) \cdot \Delta i.$$

Cette erreur relative est par conséquent indépendante du coefficient de Verdet ρ , c'est-à-dire du corps étudié et de la radiation utilisée : par exemple, avec un entrefer de 4 cm., une intensité $i = 60$ amp. (intensité qui était loin de donner la saturation, mais que j'utilisais pour des raisons de commodité) et $\Delta i = 1$ amp., on trouve que $\frac{\Delta R_m}{R_m}$ est de l'ordre de $1/200$ lorsqu'on emploie du sulfure de carbone et la raie

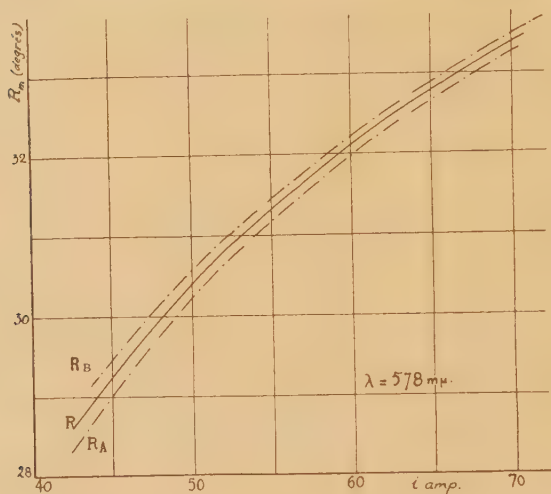


Fig. 5.

jaune du mercure. Cette détermination est valable pour tout autre corps et toute autre radiation. Comme dans une série de mesures on s'astreint à maintenir l'intensité du courant constante à moins de 0 amp. 2 on voit que l'erreur due à ces variations est pratiquement négligeable ou tout au plus égale à celle provenant des erreurs de lectures sur le cercle analyseur.

Une autre cause d'erreur tient au fait de l'aimantation rémanente des pièces polaires de l'électro-aimant. Pour obvier à cet inconvénient, on fait des mesures successivement

avec les deux sens du courant magnétisant et on prend la moyenne des résultats ainsi obtenus. Voici, par exemple, les courbes de variation du pouvoir rotatoire magnétique du sulfure de carbone en fonction de l'intensité de courant pour les deux sens de circulation (fig. 5) : pour $i = 60$ amp., il y a un écart de $0^{\circ}11$ sur la rotation magnétique, entre la courbe moyenne et l'une des courbes extrêmes, ceci pour une rotation de l'ordre de 32° . Des mesures réitérées ont montré que la valeur moyenne reste la même à $0^{\circ}02$ près. On a donc de cette façon une précision d'environ $0,1$ o/o.

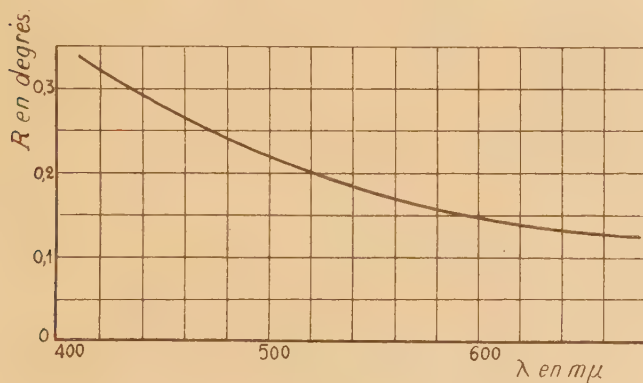


Fig. 6.

Le montage optique de mesures polarimétriques utilisé est le même que celui qui m'a servi pour les mesures de rotations naturelles. Les pièces optiques étaient réglées par autocollimation, en utilisant le canal axial de l'électro-aimant comme guide du faisceau.

Les cuves polarimétriques, interchangeables, en pyrex, de 3 cm. et 3 cm. 4 de long, étaient les mêmes que celles qui avaient été utilisées par M. Schérer [35]. Les lamelles de verre fermant ces cuves avaient été choisies dans du verre dénué de trempe. Cette condition est essentielle pour obtenir des plages uniformes.

Les cuves, placées toujours de façon à reprendre la même position dans le champ magnétique, étaient d'abord étudiées vides. De cette façon, on détermine la correction provenant du pouvoir rotatoire magnétique des verres constituant les glaces de fermeture. La figure 6 donne par exemple la courbe de correction des rotations magnétiques en fonction de la longueur d'onde pour la cuve de 3 cm. 4 qui a servi aux mesures sur les pinènes (conditions expérimentales : $i = 33$ amp. ; entrefer = 4 cm.).

3. Mesures de biréfringences magnétiques. — Toutes les mesures de biréfringences magnétiques ont été faites à Bellevue, en utilisant le champ magnétique donné par le grand électro-aimant de l'Académie des Sciences construit en 1928 sous la direction de M. Cotton ⁽¹⁾.

J'ai employé les pièces polaires en coin spécialement prévues pour les mesures de biréfringences magnétiques : pour les substances peu absorbantes, il m'a été possible d'utiliser les pièces polaires de 25 cm. de longueur ; dans les autres cas je me suis servi des petites pièces polaires de 6 cm. de longueur. Les champs magnétiques que donne l'électro-aimant muni de ces pièces polaires, avaient été mesurés par M. Dupouy [7]. Avec le courant magnétisant de 400 amp. habituellement utilisé, le champ H au centre de l'électro-aimant a les valeurs suivantes :

Grandes pièces polaires : entrefer $e = 1$ cm. ; $H = 44$ kilogauss.

Petites pièces polaires : entrefer $e = 0$ cm. 8 ; $H = 52$ kilogauss.

On ne s'est jamais astreint à un réglage précis et identique

(1) La description détaillée de cet appareil a été faite par MM. A. Cotton et G. Mabboux dans le *Bulletin de l'Office National des Recherches et Inventions* n° 172, (1928), 453 et par M. A. Cotton dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 187 (1928), 77.

de l'entrefer e pour les différentes séries de mesures ; ce réglage n'est pas nécessaire car les mesures sont relatives et qu'un liquide de référence (le nitrobenzène en général) sert chaque fois de terme de comparaison.

Les cuves destinées à recevoir les liquides à étudier étaient d'abord des cuves en laiton et cuivre rouge non magnétiques que j'avais construit par électrolyse suivant une suggestion de M. Cotton. Les parois de ces cuves, en regard des facettes planes des pièces polaires, étaient très minces, ce qui permettait de réduire l'entrefer au maximum ⁽¹⁾. Par la suite, j'ai utilisé des cuves en verre plus commodés (inattaquables, faciles à nettoyer) du modèle de celles décrites par M. Lainé dans la *Revue d'Optique* [17].

Les radiations utilisées dans toutes les mesures étaient encore les trois radiations principales données par l'arc à vapeur de mercure ⁽²⁾ séparées par le monochromateur de la figure 4 (p. 15).

La lumière monochromatique était polarisée à 45° des

(¹) La technique de construction de ces cuves était la suivante : un cylindre de laiton de 32 cm. de longueur et d'environ 3 cm. de diamètre est percé de bout en bout d'un canal de 8 mm. de diamètre. Ce canal étant rempli d'un alliage fusible à basse température (alliage d'Arcet), la pièce est fraisée sur une longueur de 25 cm. suivant deux plans parallèles à l'axe distants de 6 mm. l'un de l'autre. Les parties terminales sont filetées et munies de capuchons servant à fixer les glaces de fermeture. La partie centrale de la pièce est alors recouverte par électrolyse d'une couche de cuivre d'environ 0 mm. 3 d'épaisseur ; après cette opération, on fait fondre l'alliage et on nettoie le canal central.

(²) L'arc qui a servi le plus souvent était, comme dans les mesures de pouvoirs rotatoires, l'arc Cotton à basculage. Cependant dans mes dernières mesures, j'ai utilisé comme source de lumière la lampe Philipps à vapeur de mercure Philora 500 (voir W. ELLENBAAS. *Rev. d'Optique*, 15 (1936), 343). Cette lampe, d'un modèle récent, est d'un éclat remarquable ; elle facilite les mesures polarimétriques et son emploi est particulièrement avantageux lorsqu'on fait des mesures sur des corps absorbants.

lignes de force du champ magnétique par un polariseur monté dans un cercle gradué en degrés avec vernier à la minute (Le polariseur était un prisme de Glan dans lequel la couche de baume a été remplacée par de l'eau).

Le système analyseur — qui permet de mesurer par une rotation l'angle $\beta = \gamma/2$ représentant la demi-différence de phase entre les vibrations ordinaire et extraordinaire émergeant du liquide rendu biréfringent ⁽²⁾ — diffèrait selon que ce liquide était naturellement actif ou non.

A. — *Analyseur à deux plages.* — Dans le cas d'un liquide dénué de pouvoir rotatoire naturel et de dichroïsme, la mesure de la biréfringence magnétique se réduit à celle de l'ellipticité d'une vibration elliptique dont on connaît les directions des axes. La méthode d'analyse est celle qu'utilisaient MM. Cotton et Mouton lors de leurs premières recherches [8] et dont les améliorations récentes ont été décrites par MM. Cotton et Dupouy [7].

L'analyseur est constitué par un prisme de Glazebrook précédé d'une lame demi-onde en quartz recouvrant la moitié du champ. Une série de trois lames demi-onde (en fait c'étaient des lames d'une onde et demie) devant servir pour les radiations 578, 546 et 436 m μ , est portée par un disque revolver permettant d'utiliser à volonté l'une ou l'autre de ces lames. Chacune des lames demi-onde peut subir une légère inclinaison sur le faisceau autour d'une de ses lignes neutres de façon à diminuer ou à augmenter la valeur de la longueur d'onde pour laquelle elle est demi-onde. MM. Cotton et Mouton [10] ont montré qu'une lame demi-onde, pourvu qu'elle n'introduise pas un retard s'écartant trop d'un multiple

(2) Rappelons que la loi à laquelle obéit β est :

$$\beta_{\text{(radians)}} = \frac{\varphi}{2} = \frac{\pi(n_e - n_o)l}{\lambda} = \pi \cdot C \cdot l_{\text{(cm.)}} \cdot H_{\text{(gauss)}}^2$$

où l est la longueur de la substance soumise au champ et C la constante de Cotton et Mouton.

impair de $\lambda/2$, donne suffisamment de précision pour ne pas provoquer d'erreur appréciable dans les pointés.

Le Glazebrook analyseur est porté par un cercle gradué en degrés avec vernier au centième de degré. Ce cercle porte en outre, d'une part le support à demi-ondes et d'autre part une lunette avec laquelle on vise les plages. L'ensemble, lunette, Glazebrook et lames demi-ondes, peut tourner d'un mouvement rapide ou lent selon que l'on agit sur l'un ou l'autre des deux pignons produisant la rotation.

On peut régler l'angle de pénombres des plages en tournant la lame demi-onde dans son logement indépendamment du cercle gradué.

Des compensateurs quart d'onde interchangeable, destinés à transformer les vibrations elliptiques en rectilignes, précèdent l'analyseur à deux plages. Ils sont portés par un support spécial et peuvent être, selon les besoins, interposés sur le trajet du faisceau lumineux ou escamotés. Ces lames sont orientées de façon qu'une de leurs lignes neutres soit parallèle au plan de section principale du polariseur.

B. — *Analyseur à quatre plages.* — Lorsque le liquide étudié présente du pouvoir rotatoire naturel superposé à la biréfringence magnétique, l'appareil d'analyse doit déterminer à la fois l'ellipticité et l'orientation de la vibration elliptique : à cet effet, je me suis servi de l'analyseur à quatre plages de Chaumont [3¹] dont j'ai modifié la construction afin qu'il puisse servir pour plusieurs radiations [27] (fig. 7).

Les parties essentielles de cet appareil sont :

1^o Un volet escamotable muni d'un disque revolver R portant les compensateurs quart d'onde interchangeables. Lors d'un pointé, l'égalité des plages a lieu lorsque le quart d'onde interposé a l'une de ses lignes neutres parallèle au grand axe de la vibration elliptique de façon à transformer celle-ci en vibration rectiligne. La position du quart d'onde est alors repérée sur le cercle extérieur de l'appareil ; ce cercle porte

des graduations distantes de 10 minutes d'arc et la lecture du vernier donne le sixième de minute.

2° Un second disque revolver R' portant les systèmes de plages. Chaque système de plages est constitué par une lame quart d'onde en mica et une lame demi-onde en quartz partageant le champ en quatre secteurs égaux introduisant respectivement les retards : 0, $\lambda/4$, $\lambda/2$ et $3\lambda/4$.

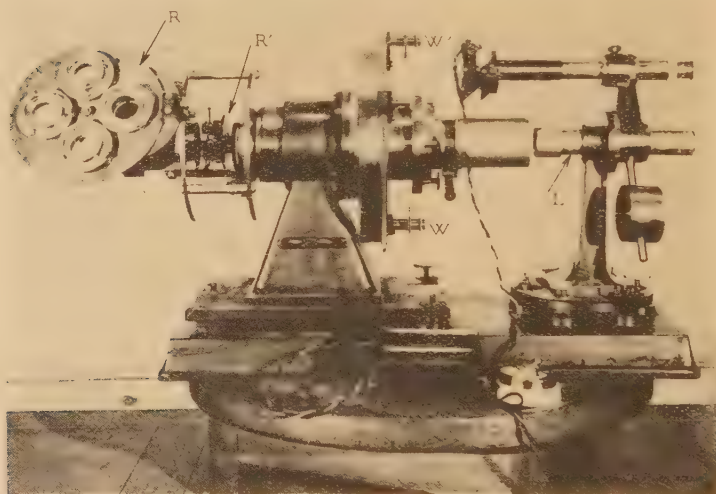


Fig. 7. — Analyseur à quatre plages.

Les systèmes de plages ainsi que le Glazebrook analyseur sont solidaires du cercle intérieur de l'appareil qui, comme le cercle extérieur, est gradué au sixième de degré et possède un vernier au sixième de minute.

3° Une lunette de visée L , mise au point sur le système de plages et portée par un support indépendant.

Pour effectuer le pointé d'une vibration elliptique, on agit simultanément sur les deux boutons d'entraînement W et W' des cercles intérieur (entraînement du Glazebrook et du

système de plages) et extérieur (entraînement du système optique en bloc : Glazebrook, système de plages et compensateur) jusqu'à égalité des quatre plages. Dans ces conditions, avec des plages bien équilibrées, l'azimut α du cercle extérieur donne l'orientation de l'ellipse et l'azimut β du cercle intérieur donne l'ellipticité. Les origines des angles α et β sont données par le pointé d'une vibration rectiligne origine.

Réglages. — Les réglages à effectuer avant d'entreprendre une série de mesures de biréfringences magnétiques consistent principalement :

1° à orienter le faisceau bien normalement aux lignes de force et parallèlement aux bords des méplats des pièces polaires en coins ;

2° à orienter la section principale du polariseur à 45° des lignes de force ;

enfin, 3° pour les substances sans pouvoir rotatoire naturel et sans dichroïsme et lorsqu'on emploie l'analyseur à deux plages, à orienter l'une des lignes neutres de la lame compensatrice quart d'onde parallèlement ou perpendiculairement à la section principale du polariseur.

Le réglage du faisceau se fait d'abord mécaniquement. On l'achève en plaçant dans le champ magnétique un tube rempli de tétrachlorure de carbone, liquide dépourvu de biréfringence magnétique : lorsque le faisceau est bien dirigé on n'aperçoit plus aucune trace de pouvoir rotatoire magnétique.

Ce réglage étant fait, on remplace le tétrachlorure de carbone par un liquide très actif au point de vue de la biréfringence magnétique : nitrobenzène ou bromonaphtalène α . On cherche la position du polariseur pour laquelle la vibration incidente OP est parallèle ou perpendiculaire aux lignes de force du champ magnétique. Dans cette position, la vibration OP conserve sa direction primitive après traversée du tube. Pour faire un réglage précis, on fait tourner le polari-

$\widehat{PE} = 2\beta$ autour de xy , β étant l'angle qui mesure la biréfringence vraie.

Le quart d'onde orienté correctement devrait avoir ses lignes neutres suivant P et P'. Supposons que cette condition ne soit remplie qu'à un angle η près, les lignes neutres étant en x_1y_1 . Le quart d'onde fait tourner le point représentatif E autour de x_1y_1 d'un angle $\widehat{EBR} = \theta$. Cet angle serait de $\frac{\pi}{2}$ si le quart d'onde était exact pour la radiation utilisée λ . Si celui-ci est quart d'onde pour une radiation voisine :

$$\lambda_0 = \lambda + \Delta\lambda$$

l'angle θ a sensiblement pour valeur :

$$\theta = \frac{\pi}{2} \left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right) \quad (1)$$

et la mesure que l'on fait alors avec l'analyseur donne l'orientation du grand axe de la vibration résultante R, vibration très aplatie. Cette orientation est indiquée sur la sphère par la position du point S, intersection de l'équateur avec le méridien passant par R. Quant à l'ellipticité de la vibration R, elle intervient dans la qualité des extinctions : plus cette ellipticité est grande, plus il est difficile de faire les pointés. On a ainsi une erreur supplémentaire dans les mesures, d'ailleurs fort importante, due principalement à l'inexactitude de la lame quart d'onde, mais qu'il

(¹) Dans l'expression de la différence de phase θ introduite par une lame de mica :

$$\theta = 2\pi \frac{d}{\lambda} = 2\pi \frac{(n_e - n_o)e}{\lambda}$$

le changement de λ agit surtout sur le dénominateur, mais peu sur $n_e - n_o$ et on peut admettre que l'on a :

$$d\theta = -\theta \frac{d\lambda}{\lambda}.$$

est impossible de calculer car elle dépend de la façon dont l'opérateur apprécie l'égalité des plages quand on s'écarte du voisinage de l'extinction.

Dans ces conditions, la biréfringence mesurée est β' , avec $\widehat{\text{POS}} = 2\beta'$.

Cherchons une relation entre β' et β .

Posons $\widehat{\text{EBN}} = \gamma$. On a la première équation :

$$\text{tg } \gamma = \frac{\text{EH}}{\text{HB}} = \frac{\text{EA} \cdot \sin 2\beta}{\text{OA} \cos 2(\eta - \varepsilon) + \text{HA} \cdot \sin 2(\eta - \varepsilon)}$$

ou :

$$(1) \quad \text{tg } \gamma = \frac{\sin 2\beta}{\text{tg } 2\varepsilon \cdot \cos 2(\eta - \varepsilon) + \cos 2\beta \cdot \sin 2(\eta - \varepsilon)}.$$

D'autre part :

$$\text{tg } 2(\beta' + \eta) = \frac{\text{BI}}{\text{BO}} = \frac{\text{BR}}{\text{BO}} \cos(\theta - \gamma);$$

ou :

$$(2) \quad \text{tg } 2(\beta' + \eta) = \frac{\cos 2\varepsilon \cdot \sin 2\beta \cdot \cos(\theta - \gamma)}{\sin \gamma \cdot (\cos^2 2\varepsilon \cdot \cos 2\beta - \sin^2 2\varepsilon)}.$$

En éliminant γ entre les équations (1) et (2), il vient :

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{tg } 2(\beta' + \eta') \\ \cos 2\varepsilon \cdot [\text{tg } 2\varepsilon \cdot \cos 2(\eta - \varepsilon) \cdot \cos \theta + \sin 2(\eta - \varepsilon) \cdot \cos 2\beta \cdot \cos \theta \\ + \sin 2\beta \cdot \sin \theta] \end{array} \right. = \frac{\cos^2 2\varepsilon \cdot \cos 2\beta - \sin^2 2\varepsilon}{\cos^2 2\varepsilon \cdot \cos 2\beta - \sin^2 2\varepsilon}$$

a) Si le polariseur et la lame quart d'onde sont bien orientés, mais le quart d'onde inexact : $\varepsilon = \eta = 0$. La relation (3) se réduit alors à :

$$\text{tg } 2\beta' = \text{tg } 2\beta \cdot \sin \theta$$

ou :

$$\text{tg } 2\beta' = \text{tg } 2\beta \cdot \cos \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$$

C'est la formule de correction donnée par MM. Cotton et Mouton [10]. En posant :

$$\beta = \beta' + \Delta\beta \quad (\beta > \beta' \text{ d'après la dernière formule})$$

et en faisant les approximations permises, on a :

$$\Delta\beta = \frac{\pi^2}{32} \cdot \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)^2 \cdot \sin \Delta\beta.$$

L'erreur $\Delta\beta$ est maxima pour des biréfringences telles que :

$$\sin 4\beta = \pm 1,$$

soit :

$$\beta = \frac{\pi}{8}, \beta = \frac{3\pi}{8}, \dots$$

Cette erreur maxima a pour valeur :

$$\Delta\beta = \frac{\pi^2}{32} \cdot \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)^2.$$

Elle est inférieure par exemple à 0°01 (au-dessous des erreurs de pointés) pour une radiation quelconque du spectre visible si :

$$\Delta\lambda < 15 \text{ m}\mu.$$

On possède donc une grande marge dans le choix des quarts d'onde. Cependant, pour la raison que nous avons indiquée (qualité des plages), il est indispensable d'avoir des quarts d'onde aussi exacts que possible et il n'est pas inutile de chercher à les étalonner à 1 m μ près.

b) Supposons maintenant le quart d'onde exact ($\theta = \frac{\pi}{2}$) et son orientation correcte par rapport à la vibration incidente P ($\gamma = 0$), mais le polariseur dérégulé de l'angle ε . La formule (3) donne alors :

$$\operatorname{tg} 2\beta' = \frac{\sin 2\beta}{(1 - 2\varepsilon^2) \cdot \cos 2\beta - 4\varepsilon^2}$$

ou, en posant $\beta = \beta' + \Delta\beta$:

$$\Delta\beta = \varepsilon^2 \cdot \sin 2\beta \cdot (2 + \cos 2\beta).$$

Le maximum de cette expression est :

$$\Delta\beta = 2,06 \cdot \varepsilon^2 \quad \text{pour} \quad \beta \simeq 34^\circ.$$

Pour que $\Delta\beta$ soit inférieur à 0°01, il faut que ε soit inférieur à 0°07. Nous voyons donc que le réglage du polariseur doit être assez précis, mais comme il peut être réalisé avec la précision même des pointés, on peut admettre qu'il n'introduit pas d'erreur appréciable dans la mesure de β .

c) Supposons enfin : $\varepsilon = 0$, $\theta = \frac{\pi}{2}$, mais $\eta \neq 0$ (polariseur bien orienté, lame quart d'onde exacte mais mal orientée). On a dans ce cas :

$$\operatorname{tg} 2(\beta' + \eta) = \operatorname{tg} 2\beta$$

d'où l'on tire :

$$\Delta\beta = \eta.$$

Le réglage des lignes neutres de la lame quart d'onde doit donc être très soigné; comme ce réglage est lui-même le résultat d'un pointé, il faut admettre qu'il introduit dans les mesures une erreur égale à l'erreur de pointé. Si par exemple, dans un cas défavorable, les pointés peuvent se faire à 0°04 près, on ne peut compter connaître β qu'à 0°08 près. Mais il est quand même possible, même dans ce cas, de déceler une petite biréfringence de l'ordre de quelques centièmes de degré.

DEUXIÈME PARTIE

Résultats des mesures.

Dans la seconde partie, on trouvera les résultats de mesures de rotations naturelles et magnétiques et de biréfringences magnétiques effectuées sur un certain nombre de solutions.

Le chapitre III est relatif à l'étude des solutions de pinènes : les anomalies rencontrées dans les solutions benzéniques de pinène β présentent un intérêt particulier du fait qu'elles peuvent s'expliquer par la présence d'un composé benzène-pinène β .

Dans le chapitre IV, relatif à des solutions de substances ne présentant pas de pouvoir rotatoire naturel, le cas des solutions de β -méthylnaphtalène dans le tétrachlorure de carbone a pu être explicité grâce aux mesures combinées de rotations et de biréfringences magnétiques.

Certaines mesures sur des dérivés benzéniques sont incomplètes : tantôt l'absorption des liquides était trop grande pour permettre d'effectuer les mesures pour plusieurs radiations, tantôt la quantité de produit dont je disposais ne permettait pas d'en faire plusieurs solutions. Les données numériques qui résultent de ces mesures, et quelques remarques qui en découlent, sont néanmoins consignées dans ce travail au paragraphe 2 du chapitre IV.

CHAPITRE III

Etude de solutions benzéniques de pinènes.

1. Rotations naturelles de solutions benzéniques de pinènes [22]. — Darmois [13] a montré que les essences de térébenthine sont des mélanges en proportions variées de deux constituants : le pinène α et le pinène β . Il a réalisé la séparation de ces constituants par cristallisations fractionnées et il a étudié séparément leurs propriétés optiques.

J'ai eu, grâce à l'obligeance de M. Darmois, des échantillons de pinènes que j'ai distillés avant de les étudier. Sur ces substances pures, j'ai repris les mesures de Darmois concernant leurs pouvoirs rotatoires naturels et magnétiques, et je les ai étudiés en solution dans le benzène.

Les échantillons utilisés ont été :

— d'une part, de l'essence de pin d'Alep ; après plusieurs distillations, on obtient, en recueillant la portion distillant entre 153° et 154° C. sous la pression atmosphérique, un liquide clair et incolore constitué par du pinène α droit.

— d'autre part, du pinène β gauche provenant des Landes, dont je n'ai retenu que la portion distillant entre $162^{\circ}5$ et 164° C., la majeure partie étant passée à $163^{\circ}2$ C.

Après avoir vérifié les allures des courbes de dispersion par la méthode du spectre cannelé, et constaté un déplacement, dans l'échelle des longueurs d'onde, de la position du maximum du pouvoir rotatoire du pinène β en solution benzénique, j'ai fait des mesures précises avec l'analyseur à pénombres à prisme de Lippich, et, dans l'ultra-violet, avec l'appareil de Cotton et Descamps.

Dans le visible, les mesures ont été effectuées avec un tube en verre de 23 cm. 54 et dans l'ultra-violet avec un tube à glaces en quartz de 1 cm. 67. Dans les tableaux qui

suivent, on trouvera les valeurs des rotations naturelles des pinènes et de leurs solutions benzéniques ramenées à une longueur de substance de 10 cm.

A. — *Pinène α et solutions.*

TABLEAU I

Pinène α pur
($t = 18^{\circ}2$ C.).

λ m μ	R_n en degrés
651	32° 13
635	34,02
613,5	36,48
(Hg) 578	41,56
(Hg) 546	47,15
527,5	51,26
523	52,08
513	54,60
480	64,77
(Hg) 436	79,96
423	86,67

TABLEAU II

Solution benzénique
à 75 o/o (en volume)
de pinène α ($t = 17^{\circ}6$ C.).

λ m μ	R_n en degrés
673,5	22° 72
645	24,79
616	27,30
589	29,55
(Hg) 578	31,15
554	34,38
(Hg) 546	35,35
510	41,34
483	46,79
(Hg) 436	60,01
424	65,77

TABLEAU III

Solution benzénique
à 50 o/o de pinène α
($t = 17^{\circ}3$ C.).

λ m μ	R_n en degrés
672	14° 64
634,5	17,04
623	17,69
595	19,50
(Hg) 578	20,63
561,5	22,16
(Hg) 546	23,45
528	25,41
508,5	27,65
491	30,06
468	33,66
(Hg) 436	39,73
420	43,64

TABLEAU IV

Solution benzénique
à 25 o/o de pinène α
($t = 18^{\circ}9$ C.).

λ m μ	R_n en degrés
672	7° 58
642	8,33
600	9,62
(Hg) 578	10,38
574	10,58
(Hg) 546	11,79
541,5	12,02
489,5	15,22
469	16,80
438,5	19,69
(Hg) 436	19,96

λ m μ	R_n pinène α ($t = 20^\circ \text{C.}$)	$-R_n$ pinène β ($t = 15^\circ \text{C.}$)
839	17°50'	—
867	16,36'	9°2'
895	15,30'	8,32'
924	14,22'	8,12'
952	13,56'	7,54'
1,80	12,50'	7,36'
1 008	12,12'	7,30'
1 036	11,20'	7,8'
1 063	10,24'	6,48'
1 091	9,44'	6,36'
1 119	9,22'	6,10'

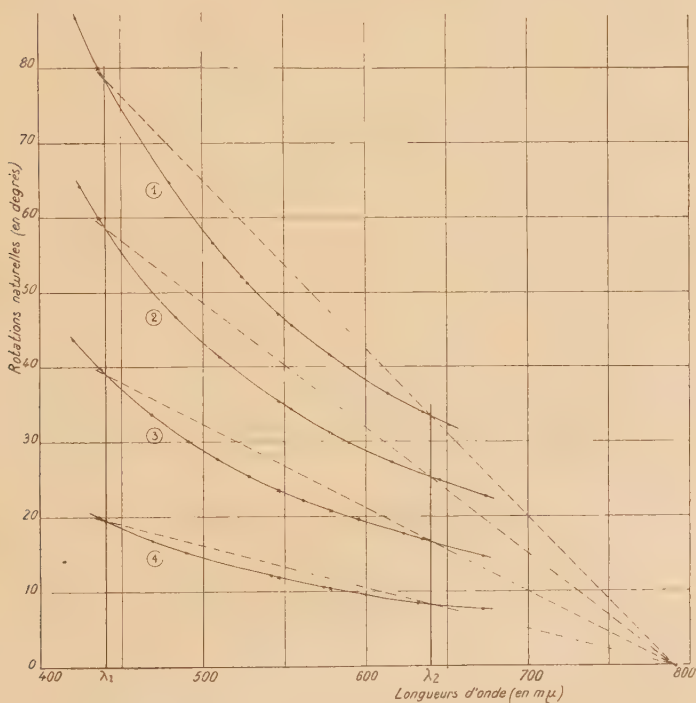


Fig. 10. — Dispersion rotatoires naturelles de solutions benzéniques de pinène α .

- mesures faites avec un arc au charbon.
- $\times$ mesures faites avec un arc à vapeur de mercure.
- 1 : pinène α .
- 2 : solution benzénique à 75 o/o de pinène α .
- 3 : solution benzénique à 50 o/o de pinène α .
- 4 : solution benzénique à 25 o/o de pinène α .

Les tableaux ci-dessus et les courbes de dispersion (fig. 10) montrent que le pinène α se comporte normalement en solution dans le benzène : les ordonnées pour une radiation déterminée sont proportionnelles aux concentrations et la construction de Darbais faite pour un couple quelconque de longueurs d'onde ($\lambda_1 = 440 \text{ m}\mu$, $\lambda_2 = 640 \text{ m}\mu$) donne un faisceau de droites convergent en un point de l'axe des λ .

B. — Pinène β et solutions.

TABLEAU V

Pinène β pur ⁽¹⁾
($t = 17^\circ 8 \text{ C.}$).

$\lambda \text{ m}\mu$	$-R_n$ en degrés
667	16° 18
634	17,53
602	18,79
583	19,59
(Hg) 578	19,77
565	20,32
550,5	20,93
(Hg) 546	21,01
539	21,40
515	22,14
495	22,60
472,5	22,74
469	22,70
466	22,67
457	22,46
436	21,36
(Hg) 436	21,34

TABLEAU VI

Solution benzénique
à 75 o/o de pinène β
($t = 19^\circ 4 \text{ C.}$).

$\lambda \text{ m}\mu$	$-R_n$ en degrés
655	13° 43
607	14,97
(Hg) 578	15,93
571	16,22
(Hg) 546	17,09
541	17,23
514,5	18,09
498	18,56
483	18,78
472,5	18,96
464	18,95
454	18,89
439,5	18,55
(Hg) 436	18,42
428	17,94
419,5	17,31

⁽¹⁾ Des mesures de rotations naturelles sur les pinènes α droit et β gauche dans l'infra-rouge ont été faites par R. FREYMAN (Ann. de Phys., 20, 1933, 243). Le tableau, page 37, donne les valeurs qu'il a obtenues, ramenées à une longueur de substance traversée de 10 cm. : Ces valeurs permettent de compléter les courbes de dispersion du côté infra-rouge et de constater la continuité de ces courbes.

TABLEAU VII

Solution benzénique
à 50 o/o de pinène β
($t = 17^{\circ}4$ C.).

λ μ	$-R_n$ en degrés
663,5	9,58
626	10,55
599	11,26
(Hg) 578	11,80
574	11,95
(Hg) 546	12,75
545	12,77
527,5	13,25
500	14,03
487	14,35
471	14,68
460	14,85
449,5	14,91
440	14,91
(Hg) 436	14,90
428	14,75
417,5	14,42

TABLEAU VIII

Solution benzénique
à 25 o/o de pinène β
($t = 19^{\circ}2$ C.).

λ μ	$-R_n$ en degrés
662	5,23
630	5,65
603,5	6,05
580	6,44
(Hg) 578	6,47
557	6,81
(Hg) 546	7,00
540	7,12
503	7,76
491	7,97
480	8,11
470	8,25
460	8,39
450	8,47
440	8,53
436	8,54
(Hg) 436	8,55

TABLEAU IX

Rotations naturelles dans l'ultra-violet en degrés
($t = 17^{\circ}9$).

λ μ	Pinène β pur	Solution à 75 o/o	Solution à 50 o/o	Solution à 25 o/o
436	— 21,28	— 18,37	— 14,65	— 8,32
404	— 14,68	— 13,90	— 11,98	— 7,37
365	2,46	— 2,70	— 5,69	— 4,61
334	37,33	21,75	8,15	1,00
313	89,03	81,67	31,58	11,98
302	119,80			21,21

Les courbes de dispersion (fig. 11) dans le visible indiquent un maximum d'activité optique, qui, pour le pinène β a lieu pour $\lambda_M = 480 \text{ m}\mu$ et a pour valeur $R_M = 22^\circ 80$. La

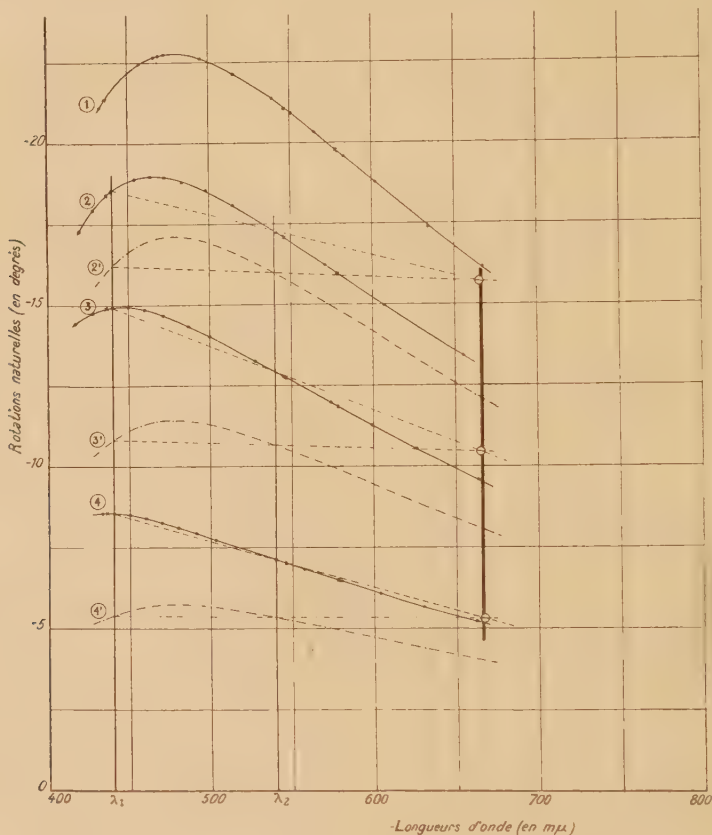


Fig 11. — Dispersion rotatoires naturelles de solutions benzéniques de pinène β .

- mesures faites avec un arc au charbon.
- x mesures faites avec un arc à vapeur de mercure.
- 1 : pinène β .
- 2 : solution benzénique à 75 o/o de pinène β .
- 3 : solution benzénique à 50 o/o de pinène β .
- 4 : solution benzénique à 25 o/o de pinène β .
- 2', 3', 4' : mêmes solutions. — Courbes théoriques déduites de la courbe 1.

dilution du pinène β dans le benzène provoque un déplacement de ce maximum vers les courtes longueurs d'onde :

Solution à 75 o/o : $\lambda_M = 468 \text{ m}\mu$, $R_M = 19^{\circ}00$.

Solution à 50 o/o : $\lambda_M = 446 \text{ m}\mu$, $R_M = 14^{\circ}95$.

Solution à 25 o/o : $\lambda_M = 435 \text{ m}\mu$, $R_M = 8^{\circ}56$.

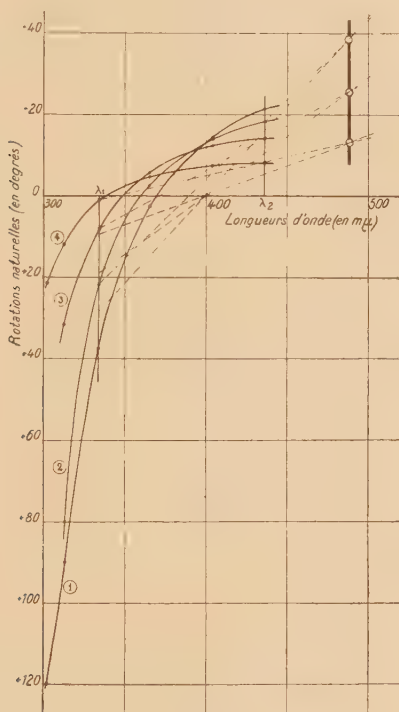


Fig. 12. — Dispersion rotatoires naturelles de solutions benzéniques de pinène β dans l'ultra-violet.

1 : pinène β .

2 : solution benzénique à 75 o/o de pinène β .

3 : solution benzénique à 50 o/o de pinène β .

4 : solution benzénique à 25 o/o de pinène β .

(Sur cette figure on n'a pas tracé les courbes théoriques 2', 3', 4', dont on n'utilise que les points d'abscisses λ_1 et λ_2 .)

D'autre part, la dilution a pour effet d'accroître considérablement le pouvoir rotatoire spécifique, comme on le voit en comparant les courbes expérimentales aux courbes théoriques (traits discontinus) tracées à partir de la courbe relative au pinène β pur.

Si pour un couple quelconque de valeurs de λ (sur la figure, on a pris $\lambda_1 = 440 \text{ m}\mu$, $\lambda_2 = 540 \text{ m}\mu$) on fait la construction graphique indiquée page 42, on trouve qu'il existe une droite Δ parallèle à l'axe des ordonnées, droite caractérisant la présence dans les mélanges d'un même constituant supplémentaire.

De même, sur la figure 12, on a vérifié l'existence de la droite Δ pour deux valeurs quelconques de λ ($\lambda_1 = 334 \text{ m}\mu$, $\lambda_2 = 436 \text{ m}\mu$) des régions ultra-violette et violette du spectre. L'examen des courbes de dispersion dans l'ultra-violet montre que la radiation λ_0 pour laquelle la rotation naturelle change de signe, se déplace vers les faibles longueurs d'onde au fur et à mesure que la concentration en pinène β diminue :

Pinène β pur : $\lambda_0 = 369 \text{ m}\mu$.

Solution à 75 o/o : $\lambda_0 = 367 \text{ m}\mu$.

Solution à 50 o/o : $\lambda_0 = 348 \text{ m}\mu$.

Solution à 25 o/o : $\lambda_0 = 338 \text{ m}\mu$.

2. Rotations magnétiques de solutions benzéniques de pinènes. — Les mesures de rotations magnétiques sur les solutions benzéniques de pinènes ont été faites en utilisant une cuve de 3 cm. 42 placée dans un entrefer de 4 cm., l'électro-aimant étant excité sous 33 amp. Dans ces conditions, la rotation magnétique du benzène est de $24^{\circ}76$ pour $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ et $t = 20^{\circ} \text{ C.}$ et l'intégrale $\int H. dl$ étendue à la longueur de la cuve a une valeur de $4,92. 10^4 \text{ gauss-cm.}$

Les tableaux suivants donnent les valeurs de la constante de Verdet ρ obtenues à partir de mesures effectuées aux environs de 20° C., la correction du pouvoir rotatoire magnétique des glaces de fermeture étant faite comme il a été indiqué p. 22. Cette constante, exprimée en min.-gauss.-cm., a été calculée en partant de la valeur donnée par S. S. Richardson (*Phil. Mag.*, **31** (1916), 454) pour le benzène :

$$\rho_D = 3,02 \cdot 10^{-2} \text{ min.-gauss.-cm. à } t = 20^\circ \text{ C.}$$

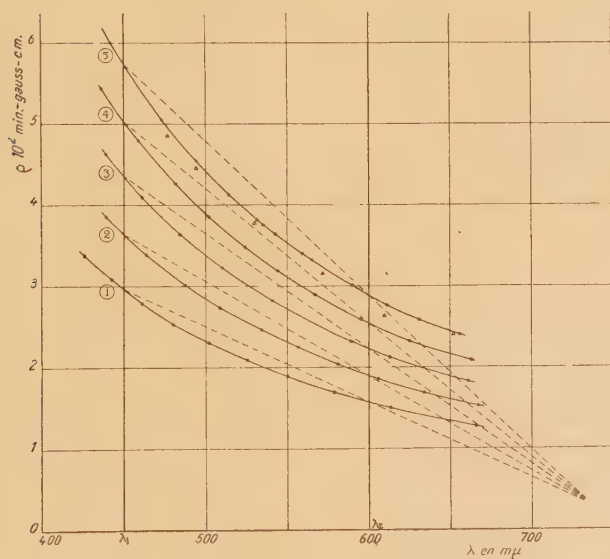


Fig. 13. — Dispersions rotatoires magnétiques, de solutions benzéniques de pinène α .

- 1 : pinène α .
- 2 : solution benzénique à 75 o/o de pinène α .
- 3 : solution benzénique à 50 o/o de pinène α .
- 4 : solution benzénique à 25 o/o de pinène α .
- 5 : benzène.

A. — *Pinène α et solutions.*TABLEAU X
Pinène α pur.

λ μ	$\rho \cdot 10^2$
680,5	1,16
655	1,24
625,5	1,34
589	1,50
570	1,62
547	1,76
525	1,93
498	2,18
470	2,52
434	3,03

TABLEAU XI
*Solution benzénique
à 75 o/o.*

λ μ	$\rho \cdot 10^2$
646	1,56
613	1,73
584	1,92
560,5	2,11
533,5	2,36
505,5	2,66
478	3,02
447	3,55

TABLEAU XII
*Solution benzénique
à 50 o/o.*

λ μ	$\rho \cdot 10^2$
659,5	1,80
630	1,95
595,5	2,20
562	2,42
534	2,83
507	3,19
482	3,58
456	4,10
439	4,52

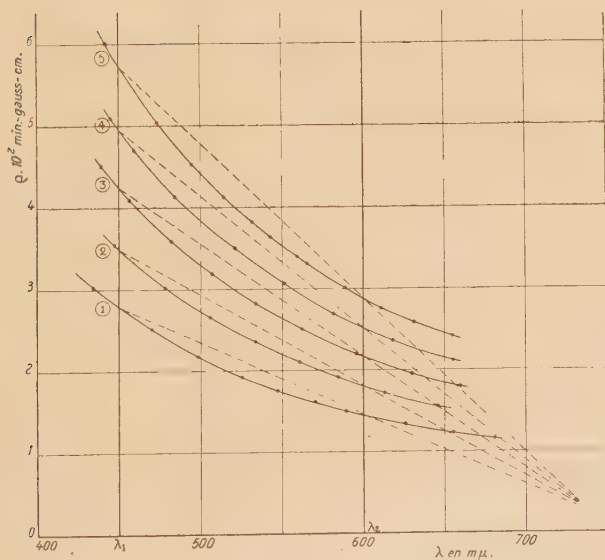
TABLEAU XIII
*Solution benzénique
à 25 o/o.*

λ μ	$\rho \cdot 10^2$
655,5	2,12
618	2,37
581	2,70
551	3,07
521	3,50
484	4,14
459	4,72
445	5,10

TABLEAU XIV

Benzène pur.

λ m μ	$\rho \cdot 10^2$
656	2,41
631	2,59
616	2,77
590	3,01
565	3,32
559	3,40
542,5	3,65
531,5	3,82
514	4,12
494	4,55
473	5,04
442,5	6,00

Fig. 14. — Dispersion rotatoires magnétiques de solutions benzéniques de pinène β .

- 1 : pinène β .
 2 : solution benzénique à 75 o/o de pinène β .
 3 : solution benzénique à 50 o/o de pinène β .
 4 : solution benzénique à 25 o/o de pinène β .
 5 : benzène.
 Δ : mesures de J. Verhaege (*Bulletin Acad. Belg.*, 17, 1931, 1221) sur le benzène.

B. — *Pinène β et solutions.*TABLEAU XV
Pinène β pur.

λ m μ	$\rho \cdot 10^2$
666	1,28
613,5	1,51
579	1,70
550	1,89
525,5	2,09
502	2,31
480	2,54
461	2,80
442,5	3,08
426	3,38

TABLEAU XVI
*Solution benzénique
à 75 o/o.*

λ m μ	$\rho \cdot 10^2$
667,5	1,52
634	1,69
606	1,86
581	2,04
557	2,25
534,5	2,47
509	2,74
487	3,02
463,5	3,39
439,5	3,86

TABLEAU XVII
*Solution benzénique
à 50 o/o.*

λ m μ	$\rho \cdot 10^2$
661	1,82
613	2,13
589	2,32
541	2,83
510	3,23
484	3,64
461	4,10
439,5	4,63

TABLEAU XVIII
*Solution benzénique
à 25 o/o.*

λ m μ	$\rho \cdot 10^2$
663	2,09
625	2,32
595	2,59
567	2,90
544	3,19
524	3,48
502	3,85
481,5	4,27
459	4,80
437	5,44

Benzène pur. Voir Tableau XIV.

L'examen des courbes de dispersion (fig. 13 et 14) n'indique aucun écart appréciable du pouvoir rotatoire

magnétique à la simple proportionnalité aux concentrations, tant pour les solutions de pinène α que pour celles de pinène β . Là encore la règle de Darmois s'applique pour un couple quelconque de longueurs d'onde.

Nous constatons donc que les écarts à la loi d'additivité, rencontrés dans l'étude du pouvoir rotatoire naturel des solutions benzéniques de pinène β , ne se retrouvent pas quand on étudie l'effet Faraday. Ce fait nous conduit alors à penser que le constituant supplémentaire, dont nous avons été amené à admettre l'existence dans le chapitre précédent, ne résulte pas d'une modification de structure de certaines molécules mais est le résultat d'une association moléculaire.

Quels sont les éléments de cette association? Y a-t-il polymérisation des molécules de pinène β ou association de ces molécules avec des molécules de benzène? L'étude de l'effet Cotton et Mouton, phénomène d'ordre moléculaire, nous permettra de répondre à cette question.

3. Biréfringence magnétique de solutions benzéniques de pinènes [26]. — MM. Cotton et Mouton [11] ont montré que les pinènes sont pratiquement dépourvus de biréfringence magnétique. Des mesures effectuées dans des champs magnétiques plus intenses que ceux dont ils disposaient ont confirmé ce résultat. On peut déduire de là qu'une polymérisation du pinène β n'entraînerait aucune anomalie de biréfringence magnétique dans ses solutions benzéniques. Par contre, le benzène présentant de la biréfringence magnétique, l'existence de molécules associées de pinène β -benzène doit se traduire par des anomalies de l'effet Cotton et Mouton en fonction des concentrations. Nous allons voir que c'est ce dernier cas qui se présente.

Les mesures ont été effectuées en utilisant un tube polarimétrique de 26 cm. 1 placé dans le champ magnétique du gros électro-aimant de Bellevue. Les conditions expérimen-

tales étaient telles que ce tube, rempli de nitrobenzène, présentait une biréfringence magnétique de $24^{\circ}21$ pour la raie verte du mercure ($\lambda = 546 \text{ m}\mu$) et à une température de $16^{\circ}5 \text{ C}$. L'analyse des vibrations elliptiques, résultant de la superposition du pouvoir rotatoire naturel et de la biréfringence magnétique, était faite au moyen de l'appareil de Chaumont modifié. Cependant, pour ne pas être gêné par le fort pouvoir rotatoire naturel du pinène, j'ai fait, comme me l'a conseillé M. Cotton, des solutions benzéniques en partant d'un mélange de pinène β (gauche) et de pinène α (droit), mélange présentant un pouvoir rotatoire naturel relativement faible pour les radiations utilisées (Je ne pouvais faire la compensation parfaite n'ayant pas les deux corps symétriques). Le mélange M qui m'a servi contenait en volume 73 o/o de pinène β et 27 o/o de pinène α .

TABLEAU XIX

Substances	R_v^o	R_i^o	β_v^o	β_i^o
C_6H_6	0	0	5,65	7,10
A 25 o/o de M 75 o/o de C_6H_6 . .	— 5,10	— 2,82	4,69	6,10
B 50 o/o de M 50 o/o de C_6H_6 . .	— 7,35	— 0,43	3,34	4,41
C 75 o/o de M 25 o/o de C_6H_6 . .	— 8,51	+ 3,79	1,89	2,57
Mélange M	— 6,80	+ 14,43	0	0

Les résultats des mesures, faites toutes entre 16° et $16^{\circ}5 \text{ C}$, sont consignés dans le tableau XIX, où R_v , R_i désignent les rotations naturelles pour les raies verte et indigo ($546 \text{ m}\mu$ et 436μ) du mercure et β_v , β_i les biréfringences magnétiques pour les mêmes radiations.

L'examen de ce tableau et de la figure 15 montre que, de même que la rotation naturelle n'est pas proportionnelle à la concentration en substance active M, la biréfringence magnétique des solutions n'est pas proportionnelle à la

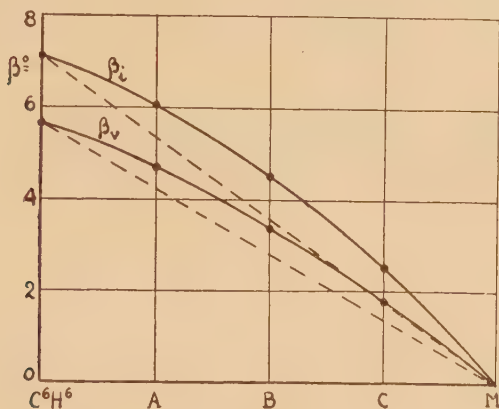


Fig. 15.

concentration en benzène. Si on calcule les écarts ΔR et $\Delta \beta$ existant entre les valeurs expérimentales et celles que donnerait une simple loi d'additivité, on obtient les valeurs suivantes :

	ΔR_v	ΔR_i	$\frac{\Delta R_i}{\Delta R_v}$	$\Delta \beta_v$	$\Delta \beta_i$	$\frac{\Delta \beta_i}{\Delta \beta_v}$
A	- 3,40	- 6,18	1,8 ₂	+ 0,46	+ 0,76	1,6 ₅
B	- 3,95	- 7,15	1,8 ₁	+ 0,52	+ 0,85	1,6 ₂
C	- 3,41	- 6,28	1,8 ₃	+ 0,48	+ 0,79	1,6 ₄

On voit que les rapports $\frac{\Delta R_i}{\Delta R_v}$ et $\frac{\Delta \beta_i}{\Delta \beta_v}$ sont constants. Le fait qu'ils ne dépendent pas de la concentration des solutions

indique dans celles-ci la présence d'un constituant supplémentaire unique ⁽¹⁾.

Nous vérifions ainsi un résultat déjà acquis ; de plus, nous pouvons dire que ce constituant est le résultat d'une association de molécules de pinène β et de benzène et qu'il présente une biréfringence magnétique nettement plus forte que celle du benzène.

(¹) La méthode graphique, qui est équivalente aux calculs ci-dessus, donne bien pour chacun des phénomènes la droite Δ parallèle à l'axe des ordonnées que nous avons définie.

CHAPITRE IV

Rotations magnétiques et biréfringences magnétiques de solutions de naphtol- β , nitronaphtalène- α et méthylnaphtalène- β [23, 24].

J'ai étudié l'influence de la dilution sur l'effet Faraday et l'effet Cotton et Mouton de trois dérivés naphthaléniques. Ceux-ci ont été choisis de façon à présenter les trois cas caractéristiques suivants :

a) Le pouvoir rotatoire magnétique et la biréfringence magnétique suivent tous deux la loi d'additivité en fonction des concentrations : ce cas est présenté par les solutions acétoniques de naphtol β .

b) L'effet Faraday suit la loi d'additivité, l'effet Cotton et Mouton s'en écarte sensiblement : ce cas est présenté par les solutions acétoniques de nitronaphtalène- α .

c) Les deux effets présentent des écarts à la loi d'additivité : ce cas est présenté par les solutions de β -méthylnaphtalène dans le tétrachlorure de carbone.

Les substances étudiées se présentent à la température ordinaire sous forme cristallisée. Leurs solutions s'effectuent sans variation notable de volume : je l'ai vérifié par pesées et mesures de volumes en utilisant les densités données dans les « Critical Tables ».

Soient p et p' les poids respectifs du corps dissous et du solvant, d et d' leurs densités, v et v' les volumes qu'ils occu-

pent dans un volume V de solution. La proportion en volume en corps dissous est :

$$(1) \quad c = \frac{v}{V} = \frac{\varpi}{\varpi + \delta} \text{ en posant : } \frac{p}{p'} = \varpi \text{ et } \frac{d}{d'} = \delta.$$

Les valeurs de c que l'on trouvera dans les tableaux, déduites de cette formule sont donc des résultats de pesées. Elles correspondent à la température de 18° C., voisine des températures auxquelles sont faites les mesures magnéto-optiques.

Nous avons adopté les notations suivantes :

$R_j R_v R_i$: rotations magnétiques du plan de polarisation en degrés pour les solutions, respectivement pour les raies jaune, verte et indigo du mercure ;

$R'_j R'_v R'_i$: valeurs des rotations en supposant le tube rempli de substance pure ;

$\rho_j \rho_v \rho_i$: constantes de Verdet exprimées en min.-cm.-gauss, calculées en prenant l'eau distillée comme corps de comparaison ⁽¹⁾.

B_j : angle (déterminé par la méthode du quart d'onde) mesurant la biréfringence magnétique des solutions, pour $\lambda = 578 \text{ m}\mu$.

B'_j : valeur de la biréfringence correspondant au produit pur pour la même radiation.

(1) J'étais parti de la valeur de la constante de Verdet de l'eau donnée par J. W. Rodger et W. Watson (*Proc. Roy. Soc.*, 58 (1895), 234) ; $\rho_0 = 1,311.10^{-2}$ à 0° C. soit $1,308.10^{-2}$ à 20° C. En adoptant cette valeur et en mesurant la dispersion du pouvoir rotatoire magnétique de l'eau j'ai obtenu :

$$\rho_j = 1,37.10^{-2} ; \quad \rho_v = 1,54.10^{-2} \quad \text{et} \quad \rho_i = 2,54.10^{-2}.$$

Depuis, la valeur absolue de la constante de Verdet de l'eau a été mesurée avec une grande précision par R. de Malleman, P. Gabiano et F. Shuner (*C. R.*, 202 (1936). 837) Il est intéressant de constater la concordance qui existe entre les différents résultats.

C_j : constante de Cotton et Mouton pour $\lambda = 578$ m μ . définie par la relation : $\frac{B_j}{\pi} = C. \int H^2. dl$ et calculée par comparaison au nitrobenzène, en adoptant pour ce corps la valeur $C_j = 2,52.10^{-12}$ à 17° C.

ΔR et ΔB : écarts des résultats expérimentaux, avec les valeurs calculées à partir d'une loi de proportionnalité aux concentrations.

A. SOLUTIONS DE β -NAPHTOL DANS L'ACÉTONE. — Le tableau XX est relatif aux mesures de pouvoirs rotatoires magnétiques faites à 20° C. Les valeurs de ρ et les rapports de dispersion qui y figurent sont relatifs aux substances pures.

TABLEAU XX

c	R_j	R_v	R_i	R'_j	R'_v	R'_i	$\rho_j 10^2$	$\rho_v 10^2$	$\rho_i 10^2$	$\frac{\rho_v}{\rho_j}$	$\frac{\rho_i}{\rho_j}$
0.	7,96	9,02	14,83	—	—	—	1,16	1,33	2,19 ⁽¹⁾	1,13	1,86
0,068	10,11	11,51	19,79	39,6	45,5	87,8					
0,142	12,49	14,29	25,21	39,5	45,7	87,9	5,80	6,66	12,84	1,15	2,22
0,255	15,96	18,37	33,48	39,5	45,5	87,7					
Eau.	9,33	10,49	17,30	—	—	—	1,37	1,54	2,54	1,12	1,85

(¹) La constante de Verdet de l'acétone, pour la raie D du sodium, déduite de ces mesures est égale à $1,12 \cdot 10^{-2}$; cette valeur concorde à peu de chose près, avec celle donnée par Perkin ($1,13 \cdot 10^{-2}$) [20]

Dans le tableau XXI figurent les résultats des mesures de biréfringences magnétiques faites à 20° ainsi que les valeurs de la constante de Cotton et Mouton pour les substances pures :

Les tableaux XX et XXI montrent que, pour les solutions de β -naphthol dans l'acétone, le pouvoir rotatoire magnétique et la biréfringence magnétique suivent rigoureusement des

TABLEAU XXI

c	B_j	B'_j	$C_j \cdot 10^{12}$
0	0,13	—	0,04
0,068	0,51	5,9	
0,142	0,94	5,8	2,13
0,255	1,59	5,8	
Nitrobenzène	6,88	—	2,52

lois linéaires : ces effets ne décèlent dans ce cas aucune anomalie.

B. SOLUTIONS NITROBENZÉNIQUES ET ACÉTONIQUES DE NITRO-NAPHTALÈNE- α . — Les rotations magnétiques de ces solutions, mesurées à 20° C., sont données dans les tableaux XXII et XXIII :

TABLEAU XXII

Solutions nitrobenzéniques.

c	R_j	R_i
0	19,04	21,51 ⁽¹⁾
0,042	19,50	22,08
0,0697	19,94	22,53
0,1277	20,67	23,28
0,1612	21,11	23,86
0,1981	21,54	24,36
0,234	22,04	24,85
0,3243	23,20	26,18
Eau	11,54	—

⁽¹⁾ Les valeurs de la constante de Verdet du nitrobenzène à 20° C. résultant de ces mesures sont : $\rho_j = 2,26 \cdot 10^{-2}$; $\rho_D = 2,55 \cdot 10^{-2}$ et $\rho_i = 4,03 \cdot 10^{-2}$ (la rotation R_i était de 33,93°). L'accord est excellent avec la valeur $\rho_D = 2,16 \cdot 10^{-2}$ donnée par Perkin [20].

Les graphiques (fig. 16) donnant R_j et R_v en fonction de c pour les solutions nitrobenzéniques sont des droites. On peut donc en déduire les valeurs des rotations magnétiques du nitronaphtalène- α pur à 20° C. : $R_j = 31^{\circ}8$ et $R_v = 36^{\circ}$, ce qui conduit à attribuer à ce corps les constantes de Verdet :

$$\rho_j = 3,78 \cdot 10^{-2} \quad \text{et} \quad \rho_v = 4,26 \cdot 10^{-2}.$$

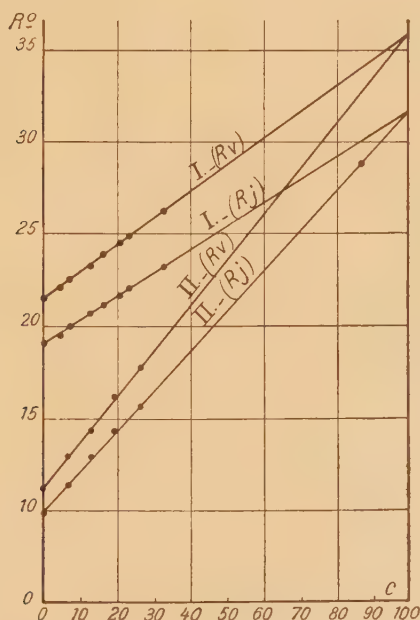


Fig. 16. — Rotations magnétiques de solutions de nitronaphtalène.

I : solutions dans le nitrobenzène.
II : solutions dans l'acétone.

Salceanu [31] a étudié le nitronaphtène- α au-dessus du point de fusion et a donné une courbe de variation de ρ_j en

fonction de la température. L'extrapolation de sa courbe donne à 20° C. : $\rho_j = 3,8 \cdot 10^{-2}$, valeur en accord avec celle déduite des solutions.

TABLEAU XXIII

Solutions acétoniques.

<i>c</i>	R_j	R_r
0.	7,96	9,02
0,067	9,24	10,46
0,130	10,38	11,61
0,192	11,51	13,04
0,261	12,60	14,31
Eau	9,33	—

Pour les solutions acétoniques, les rotations varient encore linéairement en fonction de la concentration et les constantes de Verdet résultant de ces mesures pour le nitronaphtalène- α sont :

$$\rho_j = 3,79 \cdot 10^{-2} \quad \text{et} \quad \rho_v = 4,26 \cdot 10^{-2}$$

en concordance avec celles obtenues à partir des solutions nitrobenzéniques.

Nous voyons donc que le pouvoir rotatoire magnétique ne décèle aucune différence entre les actions des deux solvants utilisés sur le nitronaphtalène- α . Il n'en est pas de même des biréfringences magnétiques. Les mesures faites à 17° C., pour la raie jaune du mercure, dans des conditions telles que le nitrobenzène occupant seul le tube polarimétrique accusait une biréfringence magnétique de 6°88, ont donné les résultats suivants :

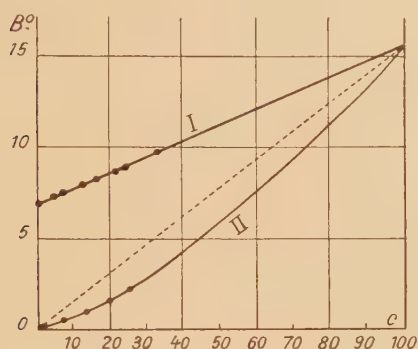


Fig. 17. — Biréfringences magnétiques de solutions de nitronaphtalène ($\lambda = 578 \text{ m}\mu$).

I : solutions dans le nitrobenzène.

II : solutions dans l'acétone.

TABEAU XXIV

*Solutions
nitrobenzéniques.*

c	B_j
0	6,88
0,042	7,29
0,0697	7,47
0,1277	7,85
0,1612	8,21
0,1981	8,58
0,234	8,84
0,3243	9,55

TABEAU XXV

Solutions acétoniques.

c	B_j
0	0,13 ⁽¹⁾
0,067	0,43
0,130	1,04
0,192	1,61
0,261	2,37

(¹) Lors de ces recherches, j'ai mesuré la biréfringence magnétique de l'acétone pour les trois radiations principales du mercure. A 17°C . pour la raie jaune on a : $b = 1,9$; $b_s = 2,4$; $C_j = 0,048 \cdot 10^{-12}$ et pour les deux autres radiations : $C_v = 0,050 \cdot 10^{-12}$ et $C_i = 0,058 \cdot 10^{-12}$.

La courbe (fig. 17) qui traduit les résultats dans le cas des solutions nitrobenzéniques est une droite dont on peut déduire la valeur de B_j correspondant au nitronaphtalène- α pur: $B_j = 15^{\circ}6$. La comparaison avec la biréfringence magnétique du nitrobenzène nous donne les constantes :

$$b = 227; b_s = 171 \text{ et } C_j = 5,72 \cdot 10^{-2} \text{ (}^1\text{),}$$

où b désigne le rapport multiplié par 100 de la biréfringence magnétique du nitronaphtalène- α à celle du nitrobenzène mesurée dans les mêmes conditions et b_s la biréfringence magnétique spécifique, c'est-à-dire le quotient de b par la densité (La considération des constantes b et b_s , qui ont été introduites par MM. Cotton et Mouton, est commode pour la comparaison des biréfringences magnétiques).

Pour les solutions acétoniques, la loi de variations de B_j en fonction de la concentration n'est plus linéaire; elle se traduit par une courbe qui est nettement au-dessous de la droite correspondant à la loi d'additivité. Ces écarts, qui n'existent pas quand on étudie l'effet Faraday, sont sans doute imputables à des associations moléculaires.

C. — SOLUTIONS DE β -MÉTHYLNAPHTALÈNE DANS LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE. — Les mesures effectuées à 17° C. ont donné les résultats suivants :

(¹) La biréfringence magnétique du nitronaphtalène- α avait été étudiée par MM. Cotton et Mouton [11] qui avaient trouvé : $b_s = 173,5$, soit $C_j = 5,79 \cdot 10^{-12}$, valeurs concordant à moins de 2 o/o avec mes résultats. Par contre, si on extrapole jusqu'à 17° C. la courbe de variation thermique de la biréfringence magnétique du nitronaphtalène établie par Salceanu [31, 34], on trouve un écart de 5 o/o ($C_j = 6 \cdot 10^{-12}$).

TABLEAU XXVI

<i>c</i>	<i>R_j</i>	ΔR_j	$\rho_j \cdot 10^3$	<i>B_j</i>	ΔB_j	<i>C</i> · 10 ¹²
o (CCl ⁴)	11,41	0	1,67	0	0	0
o, 154	14,03	+ 0,25	—	2,86	— 1,36	—
o, 267	17,28	0,37	—	5,27	— 2,10	—
o, 421	20,56	0,48	—	9,00	— 2,62	—
o, 596	24,07	0,39	—	14,10	— 2,35	—
1 (β méthyl-naphtalène).	32,00	0	4,70	27,60	0	2,65 ⁽¹⁾
α-méthyl-naphtalène.	33,26	—	4,88	20,60	—	2,05
Eau	9,33	—	1,37	—	—	—
Nitrobenzène	—	—	—	25,24	—	2,52

⁽¹⁾ Extrapolation en fonction de la température des mesures de Salceanu [42, 43, 44].

Dans ce cas, la loi simple d'additivité n'est vérifiée ni pour l'effet Faraday, ni pour l'effet Cotton et Mouton. Si nous considérons les courbes représentant les variations en fonction de la concentration de la rotation magnétique et de la biréfringence magnétique, nous constatons que la première est au-dessus de la droite correspondant à une loi d'additivité et la seconde au-dessous. L'existence de ces écarts pour la rotation magnétique élimine l'hypothèse d'une association moléculaire et nous fait penser à une modification de certaines molécules. On trouve d'ailleurs ici une justification numérique de cette interprétation. En effet, le pouvoir rotatoire magnétique R_α de l'α-méthyl-naphtalène (voir tableau XXVI) est supérieur à celui R_β du dérivé β, tandis que sa biréfringence magnétique B_α est inférieure à B_β . On peut donc se demander si dans le tétrachlorure de carbone une partie du dérivé β ne se transforme pas en son isomère α. S'il en est ainsi, le rapport des écarts ΔB et ΔR doit être constant quelle que soit la concentration *c* et égal à :

$$\frac{B_\beta - B_\alpha}{R_\beta - R_\alpha} = -5,5.$$

Or, les nombres trouvés sont les suivants :

$$\begin{array}{ccccccc} c & . & . & . & . & 0,154 & 0,267 & 0,421 & 0,596 \\ - \frac{\Delta B}{\Delta R} & . & . & . & . & 5,4 & 5,7 & 5,5 & 5,9 \end{array}$$

L'approximation est par conséquent suffisamment bonne pour nous autoriser à accepter l'hypothèse émise.

2. Rotation magnétique et biréfringence magnétique de quelques dérivés benzéniques purs et en solution [25]. — Dans ce paragraphe, on trouvera les résultats de mesures effectuées sur les trois nitroanilines, les trois toluidines et le benzyle.

Les nitroanilines, la paratoluidine et le benzyle, qui sont solides à la température ordinaire, ont été étudiés en solution dans l'acétone. La métatoluidine, liquide, s'est prêtée à l'état pur aux deux sortes de mesures; par contre, l'orthotoluidine, qui est également liquide mais plus absorbante pour les radiations monochromatiques utilisées, a dû être mélangée à un liquide incolore (CCl_4) pour qu'on puisse mesurer sa biréfringence magnétique (la cuve polarimétrique étant dans ce cas plus longue que dans les mesures de pouvoir rotatoire magnétique).

Les résultats des mesures sont consignés dans les tableaux XXVII et XXVIII où ρ et C désignent les constantes calculées pour les corps purs.

TABLEAU XXVII

Rotations magnétiques ($t = 20^\circ \text{C.}$).

Substance	c	R_j	R_r	$\rho_j \cdot 10^2$	$\rho_r \cdot 10^2$	$\frac{\rho_r}{\rho_j}$
Acétone	—	7,96	9,02	1,16	1,33	1,13
<i>o</i> -nitroaniline dans acétone . .	0,100	10,40	12,39	4,76	6,27	1,32
<i>m</i> -nitroaniline dans acétone . .	0,098	9,69	11,35	3,76	4,81	1,28
<i>p</i> -nitroaniline dans acétone . .	0,100	10,38	11,94	4,73	5,61	1,19
<i>o</i> -toluidine pure	—	27,14	—	3,98	—	—
<i>m</i> -toluidine pure	—	25,31	29,11	3,71	4,27	1,15
Eau	—	9,33	10,49	1,37	1,54	1,12

Voici quelques remarques que l'on peut faire sur ces résultats :

1° Notons d'abord la dispersion très forte du pouvoir rotatoire magnétique des nitroanilines ortho et méta par rapport à celle du dérivé para. Les constantes de Verdet de ces corps, qui, pour le vert et le jaune, se rangent dans l'ordre décroissant suivant : ortho, para, méta, se classent pour le rouge dans l'ordre différent : para, ortho, méta. Il s'ensuit que la règle énoncée par Perkin [20], selon laquelle les dérivés ortho ont généralement des pouvoirs rotatoires magnétiques supérieurs à ceux des dérivés correspondants méta et para, se trouve en défaut quand on étudie les dispersions.

TABLEAU XXVIII

Biréfringences magnétiques.

Substance	c	t° C.	B_f	$C_f. 10^{12}$
Acétone.	—	17	0,13	0,04
<i>o</i> -nitroaniline dans acétone .	0,100	»	0,47	1,21
<i>m</i> -nitroaniline dans acétone .	0,098	»	0,38	0,65
<i>p</i> -nitroaniline dans acétone .	0,100	»	0,51 ₅	1,34
<i>o</i> -toluidine dans CCl ⁴ . . .	0,235	»	0,27	0,39
<i>m</i> -toluidine pure	—	»	1,20	0,41 ₅
<i>p</i> -toluidine dans acétone . .	0,217	»	0,32 ₅	0,34 ₅
Benzyle dans acétone . . .	0,142	19,4	1,10	2,4
Nitrobenzène	—	17	6,88	2,52

2° Les constantes de Cotton et Mouton, pour le jaune, des nitroanilines et des toluidines, se classent dans l'ordre décroissant suivant :

Nitroanilines. . . .	para	ortho	méta
Toluidines	méta	ortho	para

D'autre part, MM. Cotton et Mouton [11] avaient trouvé pour les xylènes :

Xylènes	ortho	para	méta
-------------------	-------	------	------

et M. Ramanadham [29], pour les nitrotoluènes étudiés en lumière blanche :

Nitrotoluènes. méta ortho para

On voit sur ces quatre exemples, comme l'avaient prévu MM. Cotton et Mouton, que l'anisotropie magnétique n'est pas liée d'une façon simple à la position relative des radicaux greffés sur le noyau benzénique.

3° Le benzyle à l'état pur (au-dessus du point de fusion) a été étudié par Salceanu [31, 34] qui a trouvé une constante de Cotton et Mouton exceptionnellement forte ($C_J = 4,72 \cdot 10^{-12}$ à 116°C.). Les mesures faites sur les solutions par Chinchalkar [5], par Ramanadham [30], et par moi-même conduisent toutes pour le corps pur à des valeurs inférieures à celle indiquée par Salceanu. La comparaison des résultats figurant au tableau XXIX (où c_1 est le nombre de grammes de benzyle dans 1 cm^3 de solution et b la biréfringence magnétique de la solution rapportée à celle du nitrobenzène prise égale à 100) montre que dans les solutions étudiées la biréfringence magnétique spécifique du benzyle croît avec la concentration.

TABLEAU XXIX

Solutions de benzyle.

Auteur	Solvant	$c_1 \cdot 10^3$	$t^\circ \text{C.}$	Lumière	b
Chinchalkar . . .	CCl_4	5,38	—	blanche	2,1
Ramanadham . . .	»	11,6	32	»	6,5
Rabinovitch . . .	acétone	20,7	19,4	578 $m\mu$	16

Un résultat analogue, en ce qui concerne la biréfringence électrique du benzyle en solution, a été trouvé par R. de Mallemann (*C. R.*, 185, 1927, 709).

CONCLUSION

Les méthodes polarimétriques sont habituellement utilisées pour des dosages chimiques dans des solutions satisfaisant aux règles d'additivité. Par les travaux de E. Darmois, on a appris que ces méthodes donnent également des résultats intéressants dans les cas où les solutions présentent des anomalies. Nous avons cherché dans le présent travail à expliquer certaines de ces anomalies, en utilisant des *mesures de dispersion* et en *combinant* des mesures de pouvoirs rotatoires naturel et magnétique et de biréfringence magnétique. C'est ainsi, par exemple que nous avons pu montrer qu'il se forme dans les solutions benzéniques de pinène- β un complexe pinène- β -benzène.

MM. Cotton et Mouton avaient insisté sur l'intérêt de ces méthodes d'investigation (mesures de dispersions et mesures combinées relatives à divers phénomènes); nous pensons que notre travail contribuera à montrer que celles-ci sont effectivement fécondes et méritent d'être utilisées plus souvent.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. ARNDTSEN. — *Ann. Chim. et Phys.*, **54** (1858), 403.
- [2] J. B. BIOT. — *Ann. Chim. et Phys.*, **36** (1852), 405.
- [3] L. CHAUMONT. — *Ann. de Phys.*, **4** (1915), 61 ; **5** (1916), 17.
- [4] S. W. CHINCHALKAR. — *Indian Journ. of Phys.*, **7** (1933), 491.
- [5] S. W. CHINCHALKAR. — *Proc. Indian Acad. Sc.*, A **2** (1935), 525.
- [6] A. COTTON et R. DESCAMPS. — *C. R.*, **182** (1926), 22.
- [7] A. COTTON et G. DUPOUY. — *C. R.*, **190** (1930), 602.
- [8] A. COTTON et H. MOUTON. — *Ann. Chim. et Phys.*, **11** (1907), 145.
- [9] A. COTTON et H. MOUTON. — *Ann. Chim. et Phys.*, **19** (1910), 153 et **20** (1910), 194.
- [10] A. COTTON et H. MOUTON. — *Ann. Chim. et Phys.*, **20** (1910), 275.
- [11] A. COTTON et H. MOUTON. — *Ann. Chim. et Phys.*, **28** (1913), 209.
- [12] A. COTTON et H. MOUTON. — *Ann. Chim. et Phys.*, **30** (1913), 321.
- [13] E. DARMOIS. — *Ann. Chim. et Phys.*, **22** (1911), 247 et 495.
- [14] E. DARMOIS. — *Journ. de Phys.*, **4** (1923), 49.
- [15] R. DESCAMPS. — *Rev. d'Optique*, **5** (1926), 481.
- [16] GERNEZ. — *C. R.*, **109** (1889), 151.
- [17] M. LAINÉ. — *Rev. d'Optique*, **10** (1931), 255.
- [18] P. LANGEVIN. — *Le Radium*, **7** (1910), 249.
- [19] J. P. MATHIEU. — *C. R.*, **193** (1931), 1079 et *Ann. de Phys.*, **3** (1935), 371.
- [20] W. H. PARKIN. — *Journ. Chem. Soc.*, 1882 à 1907 (une trentaine de mémoires).
- [21] H. POINCARÉ. — *Théorie mathématique de la lumière*, **2** (1892), 275.
- [22] J. RABINOVITCH. — *C. R.*, **194** (1932), 855 et 1474.
- [23] J. RABINOVITCH. — *C. R.*, **203** (1936), 718.
- [24] J. RABINOVITCH. — *C. R.*, **203** (1936), 991.
- [25] J. RABINOVITCH. — *C. R.*, **203** (1936), 1249.
- [26] J. RABINOVITCH. — *C. R.*, **206** (1938), 342.
- [27] J. RABINOVITCH. — *Rev. d'Optique*, **10** (1931), 131.
- [28] J. RABINOVITCH. — *Rev. d'Optique*, **17** (1938), 161.

- [29] M. RAMANADHAM. — *Indian Journ. of Phys.*, **4** (1929), 109.
 - [30] M. RAMANADHAM. — *Proc. Indian Acad. Sc.*, A. **3** (1936). 43.
 - [31] C. SALCEANU. — *Thèse Paris* (1932).
 - [32] C. SALCEANU. — *C. R.*, **190** (1930), 737.
 - [33] C. SALCEANU. — *C. R.* **191** (1930), 1316.
 - [34] C. SALCEANU. — *C. R.*, **194** (1932), 270.
 - [35] M. SCHÉRER. — *Thèse Paris* (1934) et *Publications Scientifiques du Ministère de l'Air*, n° 50 (Gauthier-Villars, Paris, 1934).
 - [36] O. SCHÖNROCK. — *Zts. f. Phys.*, **46** (1927), 314.
 - [37] F. SUHNER. — Diplôme d'Etudes Sup., Nancy, 193.
 - [38] G. SZIVESSY et M. RICHARTZ. — *Ann. der Phys.*, **86** (1928), 393.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Propriétés magnéto-optiques
des solutions colloïdales.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 Mai 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

IMPRIMÉ PAR BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie} A LAVAL (FRANCE)

